

(51)

Int. Cl.:

C 07 d, 91/44

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 p, 10/10

Behördeneigenthum

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2250 077

Aktenzeichen: P 22 50 077.2

Anmeldetag: 12. Oktober 1972

Offenlegungstag: 19. April 1973

Ausstellungspriorität: —

(54)

Unionspriorität

(52)

Datum:

12. Oktober 1971

13. April 1972

(53)

Land:

V. St. v. Amerika

(51)

Aktenzeichen:

188546

243838

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Benzoxazol- und Benzthiazolverbindungen und ihre Verwendung zum Pflanzenschutz

(61)

Zusatz zu:

(62)

Ausscheidung aus:

(71)

Anmelder:

Eli Lilly and Co., Indianapolis, Ind. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Maas, J., Dipl.-Chem. Dr.;
Voithenleitner, F., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;
Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt:

Paget jun., Charles Johnson, Indianapolis, Ind. (V. St. A.)

DT 2250077

ORIGINAL INSPECTED

BEST AVAILABLE COPY

© 4.73 309 816/1168

38/90

76

2250077

PATENTANWÄLTE
DR. I. MAAS
DR. F. VOITHENLEITNER
8 MÜNCHEN 40
SCHLEISSHEIMER STR. 299 - TEL. 3592201/205

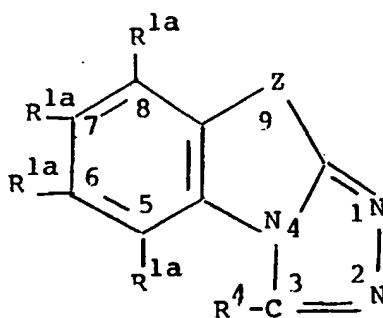
X 3513

Eli Lilly and Company, Indianapolis, Indiana, V.St.A.

Verfahren zur Herstellung von Benzoxazol- und Benzthiazol-
verbindungen und ihre Verwendung zum Pflanzenschutz

Die Erfindung bezieht sich auf neue Verfahren zur Herstellung von Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazolverbindungen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel

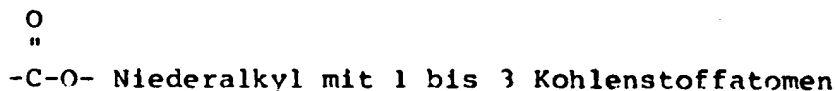


worin die Reste R^{1a} , die untereinander gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine niedere

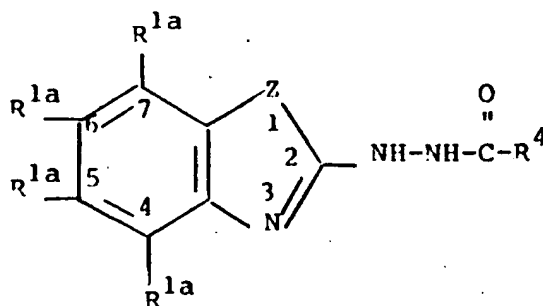
309816/1168 ORIGINAL INSPECTED

2250077

Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine niedere Alkylthiogruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, 2 Sauerstoff oder Schwefel und R^4 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen, eine Cyclopropylgruppe, eine Trifluormethylgruppe oder eine Gruppe der Formel



bedeuten mit der Maßgabe, daß wenigstens zwei der Reste R^{1a} oder wenigstens einer der Reste R^{1a} und der Rest R^4 Wasserstoff bedeuten und daß, wenn sowohl der Rest R^4 als auch der Rest R^{1a} in 5-Stellung andere Gruppen als Wasserstoff sind, diese Gruppen zusammen nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein entsprechendes 2-(Acylhydrazino)-benzoxazol oder -benzthiazol der Formel



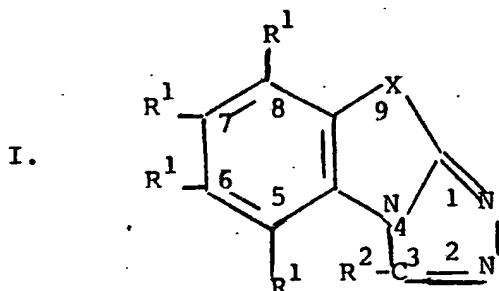
bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C mit Polynosphorsäure umgesetzt.

Einige dieser Verbindungen zeigen eine sehr starke systemische Aktivität und werden als neue Verbindungen beansprucht. Diese Verbindungen sind 3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol,

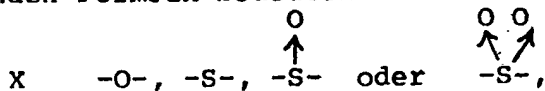
2250077

5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, 5-Fluor-s-triazolo-(3,4-b)benzthiazol und 5-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol.

Die Erfindung betrifft ferner neue Methoden und neue Mittel zur Bekämpfung von für Pflanzen pathogenen Organismen, wobei die Mittel Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazol-verbindungen der Formel



oder phytologisch annehmbare Säureadditionssalze dieser Verbindungen enthalten. In der vorstehenden und in nachfolgenden Formeln bedeuten



die einzelnen Reste R¹, die untereinander gleich oder voneinander verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine niedere Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine niedere Alkylthiogruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,

R² Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen, eine Cyclopropylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine

2250077

niedere Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Mercaptogruppe, eine niedere Alkylthiogruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Allylthiogruppe, eine Propinylthiogruppe, eine Benzylthiogruppe, Halogen, eine Aminogruppe, eine C_1-C_3 -Alkylaminogruppe, eine Di- C_1-C_3 -alkylaminogruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Thiocyanatgruppe, eine Acetamidogruppe, eine Trifluormethylgruppe, eine Gruppe der Formel



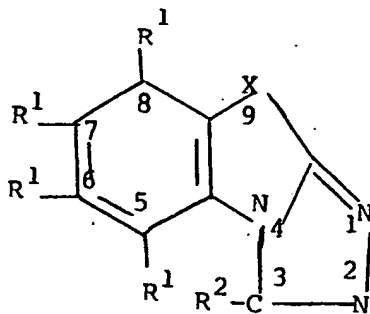
in der R^3 Natrium, Kalium, eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Halogenmethylgruppe oder eine Mono- oder Di- C_1-C_3 -alkylaminomethylgruppe ist,

mit der Maßgabe, daß wenigstens zwei der Reste R^1 oder wenigstens ein Rest R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten und daß, wenn sowohl der Rest R^2 als auch der Rest R^1 in der 5-Stellung andere Gruppen als Wasserstoffatome bedeuten, diese Gruppen zusammen nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome enthalten.

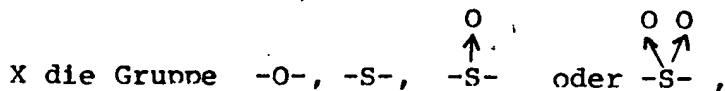
Die oben definierten Verbindungen eignen sich für die Bekämpfung von für Pflanzen pathogenen Organismen. Deshalb bezieht sich die Erfindung auf Methoden der Anwendung dieser Verbindungen und auf Mittel, die diese Verbindungen enthalten, zur Bekämpfung dieser Organismen.

Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch Zusammensetzungen, die ein oberflächenaktives Dispergiermittel, einen inerten feinverteilten Feststoff und einen Wirkstoff der Formel

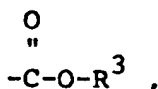
2250077



oder ein pharmakologisch annehmbares Säureadditionssalz davon enthalten, wobei die einzelnen Symbole in der Formel folgende Bedeutungen haben



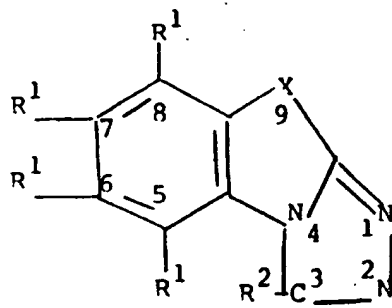
jeder der Reste R^1 , die untereinander gleich oder voneinander verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine niedere Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine niedere Alkylthiogruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R^2 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen, eine Cyclopropyl-, Hydroxy-, C_1-C_3 -Alkoxy-, Mercapto-, C_1-C_3 -Alkylthio-, Allylthio-, Propinylthio-, Benzylthio- oder Aminogruppe, Halogen, eine C_1-C_3 -Alkylamino-, Di- C_1-C_3 -alkylamino-, Carbamoyl-, Thiocyanat-, Acetamido- oder Trifluormethylgruppe oder eine Gruppe der Formel



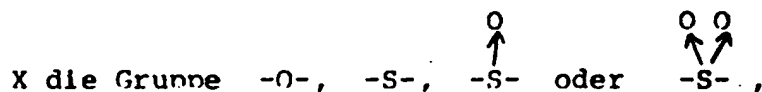
worin R^3 Natrium, Kalium oder eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Halogenmethylgruppe oder eine Mono- oder Di-(C_1 - C_3 -alkyl)-aminogruppe ist,

mit der Maßgabe (1), daß wenigstens zwei der Reste R^1 oder wenigstens ein Rest R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten, und (2), daß wenn sowohl der Rest R^2 als auch der Rest R^1 in 5-Stellung andere Gruppen als Wasserstoff bedeuten, diese Gruppen zusammen nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome enthalten.

Es wird ferner ein Verfahren zur Bekämpfung von für Pflanzen pathogenen Organismen beschrieben, wobei auf Stellen, an denen solche Organismen vorkommen oder auftreten, eine zur Bekämpfung ausreichende Menge eines Wirkstoffs aufgebracht wird, der eine Verbindung der Formel

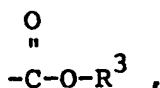


oder ein phytoologisch annehmbares Säureadditionssalz davon sein kann, wobei in dieser Formel bedeuten



2250077

jeder der Reste R^1 , die untereinander gleich oder voneinander verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, eine C_1-C_3 -Alkyl-, -Alkoxy- oder -Alkylthiogruppe, R^2 Wasserstoff, eine C_1-C_{11} -Alkyl-, Cyclopropyl-, Hydroxy-, C_1-C_3 -Alkoxy-, Mercapto-, C_1-C_3 -Alkylthio-, Allylthio-, Propinylthio-, Benzylthio- oder Aminogruppe, Halogen, C_1-C_3 -Alkylamino-, Di- C_1-C_3 -alkylamino-, Carbamoyl-, Thiocyanat-, Acetamido- oder Trifluormethylgruppe oder eine Gruppe der Formel



worin R^3 Natrium, Kalium, eine C_1-C_3 -Alkyl-, Halogenmethyl-, oder Mono- oder Di- $(C_1-C_3\text{-alkyl})$ aminogruppe ist,

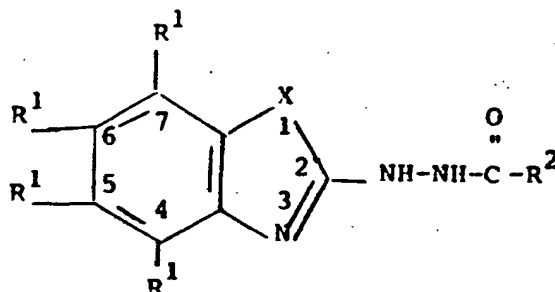
mit der Maßgabe (1), daß wenigstens zwei der Reste R^1 oder wenigstens einer der Reste R^1 und der Rest R^2 Wasserstoff bedeuten, und (2), wenn sowohl R^2 als auch der Rest R^1 in 5-Stellung andere Gruppen als Wasserstoff bedeuten, diese Gruppen zusammen nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome enthalten.

Die Bezeichnung "Halogen" bezieht sich auf Fluor, Chlor, Brom und Jod. Diejenigen Gruppen, die als niedere Alkylgruppen und Alkyl (allein oder als Teil einer zusammengesetzten Bezeichnung) und niedere Alkoxygruppen bezeichnet werden, können verzweigt- oder geradkettige Alkylgruppen sein. Wenn R^2 eine Di- $(C_1-C_3\text{-alkyl})$ aminogruppe bedeutet, dann können die niederen Alkylgruppen untereinander gleich oder voneinander verschieden sein. Im Fall der Salze dient der Ausdruck "phytologisch annehmbar" zur Bezeichnung von Säuren, die in Form ihrer Salze nicht phytotoxisch sind. Ansonsten ist die Wahl der Säure nicht von kritischer Bedeutung, wenn auch

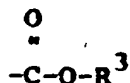
in manchen Fällen ein bestimmtes Anion zu besonderen Vorteilen führen kann, zum Beispiel leichter Löslichkeit oder guter Kristallisation. Zu Beispielen für geeignete Säuren gehören unter anderen Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure, Acrylsäure, o-Aminobenzolsulfonsäure, Bromessigsäure, Zitronensäure, Cyclohexan-1,1-dicarbonsäure, Ameisensäure, Maleinsäure, Malonsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure und Methansulfonsäure.

Die im Rahmen der Erfindung zu verwendenden Verbindungen können nach mehreren synthetischen Methoden hergestellt werden. Einige dieser Methoden sind allgemein anwendbar.

Eine erste Methode, die für die Herstellung dieser Verbindungen allgemein anwendbar ist, besteht in der Cyclisierung eines 2-(2-Acylhydrazino)benzoxazols oder 2-(2-Acylhydrazino)benzthiazols



zu der entsprechenden Verbindung der Formel I. Diese Reaktion eignet sich besonders für die Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin X Sauerstoff oder Schwefel und R² Wasserstoff, eine Alkylgruppe wie definiert, eine Cyclohexonylgruppe, eine Trifluormethylgruppe oder die Gruppe

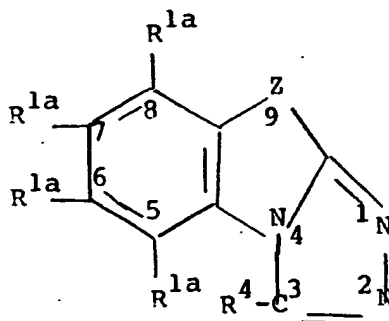


2250077

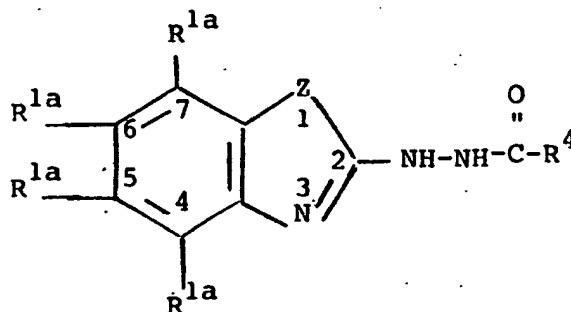
bedeutet, in der R^3 eine niedere Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist. In Fällen, in denen R^2 eine andere Bedeutung hat, werden verschiedene andere unten erläuterte Synthesewege bevorzugt. Im allgemeinen ist dieser Syntheseweg unabhängig von der Bedeutung von R^1 gangbar.

Die gewünschte Cyclisierung läßt sich leicht durch Rückflußsieden des 2-(2-Acylhydrazino)benzoxazols oder 2-(2-Acylhydrazino)benzthiazols in Phenol erzielen. Die Cyclisierung liefert das gewünschte Produkt und Wasser als Nebenprodukt. Die Abtrennung und gegebenenfalls Reinigung erfolgt nach herkömmlichen Arbeitsweisen.

Das erfindungsgemäß verbesserte Herstellungsverfahren ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel



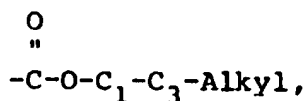
das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein entsprechendes 2-(2-Acylhydrazino)benzoxazol oder -benzthiazol der Formel



2250077

mit Polyphosphorsäure bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C umgesetzt wird. In den vorstehenden und folgenden Formeln haben die einzelnen Symbole folgende Bedeutungen:

jeder der Reste R^{1a} , die untereinander gleich oder voneinander verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen oder eine C_1-C_3 -Alkyl-, -Alkoxy- oder -Alkylthiogruppe, 2 Sauerstoff oder Schwefel und R^4 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen, eine Cyclopropyl- oder Trifluormethylgruppe oder eine Gruppe der Formel



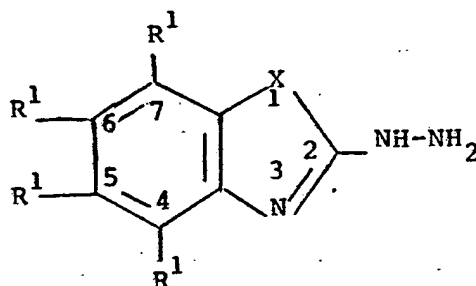
mit der Maßgabe (1), daß wenigstens zwei der Reste R^{1a} oder wenigstens einer der Reste R^{1a} und der Rest R^4 Wasserstoff bedeuten, und (2), daß wenn sowohl R^4 als auch der Rest R^{1a} in 5-Stellung andere Gruppen als Wasserstoff bedeuten, diese Gruppen zusammen nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome enthalten.

Zur Durchführung der Reaktion wird das als Ausgangsmaterial verwendete 2-(2-Acylhydrazino)benzoxazol oder -benzthiazol mit der Polyphosphorsäure vereinigt. Eine inerte Flüssigkeit kann als Reaktionsmedium verwendet werden, da jedoch die Polyphosphorsäure selbst eine Flüssigkeit ist, ist es bevorzugt, lediglich Polyphosphorsäure im Überschuß einzusetzen. Die Kondensation der Verbindung der Formel I erfolgt bei einer Reaktionstemperatur von 0 bis 250 °C. Vorzugsweise werden das 2-(2-Acylhydrazino)benzoxazol oder -benzthiazol und Polyphosphorsäure vermischt und die Mischung wird auf eine höhere Temperatur im angegebenen Bereich, zum Beispiel auf 100 bis 200 °C erwärmt.

Ein Teil des gewünschten Produkts wird sofort nach Vermischen der Reaktionsteilnehmer im gegebenen Temperaturbereich gebildet, höhere Ausbeuten werden jedoch erhalten, wenn die Mischung eine gewisse Zeit, einige Minuten bis einige Stunden, reagieren gelassen wird.

Die Abtrennung des Produkts läßt sich leicht durch Eingießen des Reaktionsgemischs in Wasser und Abfiltrieren oder Extrahieren bewirken. Gegebenenfalls können auch andere herkömmliche Methoden für die Abtrennung und die Reinigung angewandt werden.

Eine zweite Methode, die für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen allgemein anwendbar ist, ist die Umsetzung eines 2-Hydrazinobenzoxazols oder 2-Hydrazinobenzthiazols



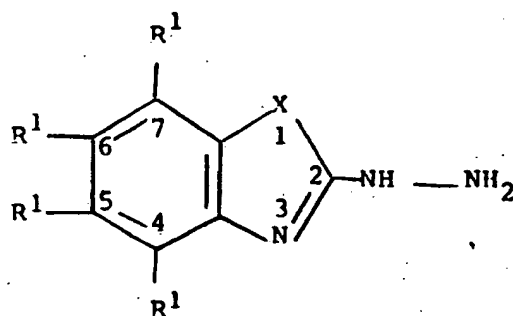
mit einem Orthoester der Formel



Dieser Syntheseweg eignet sich für die Herstellung solcher Verbindungen der Formel I, worin X Sauerstoff oder Schwefel und R² Wasserstoff, eine Methylgruppe, eine Äthylgruppe oder eine Cyclopropylgruppe bedeuten. Wie im Fall des ersten

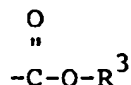
Synthesewegs kommt es auf die Bedeutung der Gruppen R^1 nicht an. Bei der Umsetzung werden die Reaktionsteilnehmer in äquimolekularen Mengen verbraucht und die gewünschte Verbindung und das entsprechende Alkanol als Nebenprodukt gebildet. Es ist zweckmäßig eine inerte Flüssigkeit als Reaktionsmedium zu verwenden. Die Reaktion läuft in einem großen Temperaturbereich ab, beispielsweise zwischen 25 und 200 °C, doch werden bessere Ausbeuten in kürzerer Zeit erzielt, wenn die Umsetzung bei der Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches durchgeführt wird. Die Abtrennung und gegebenenfalls Reinigung wird nach herkömmlichen Methoden durchgeführt.

Eine dritte Methode, die sich allgemein zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen eignet, besteht in der Kondensation eines 2-Hydrazinobenzthiazols oder -benzoxazols



mit einer Säure der Formel R^2-COOH . Diese Reaktion eignet sich zur Herstellung solcher Verbindungen der Formel I, worin X Sauerstoff oder Schwefel und R^2 Wasserstoff, eine Alkylgruppe wie definiert, eine Cyclononyl- oder Trifluor-

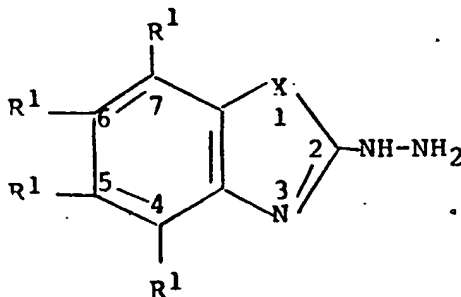
methylgruppe oder die Gruppe



bedeutet, worin R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist. Wenn R^2 eine andere Bedeutung hat, dann sind andere Synthesewege bevorzugt. Im allgemeinen ist dieser Syntheseweg unabhängig von der Bedeutung von R^1 geeignet.

Zur Durchführung dieser Kondensationsreaktion werden die Reaktionsteilnehmer miteinander vermischt. Bei der Umsetzung werden die Reaktionsteilnehmer in äquimolaren Mengen verbraucht und die gewünschte Verbindung und Wasser als Nebenprodukt gebildet. Es kann zwar ein inertes Lösungsmittel verwendet werden, doch ist der saure Reaktionsteilnehmer in der Regel eine Flüssigkeit, weshalb es zweckmäßiger ist, einen Überschuß davon zu verwenden. Die Reaktion läuft innerhalb eines weiten Temperaturbereichs ab, doch werden bessere Ausbeuten in kürzerer Zeit erzielt, wenn sie bei der Rückflußtemperatur des Reaktionsgemisches durchgeführt wird. Abtrennung und gegebenenfalls Reinigung erfolgen nach herkömmlichen Methoden.

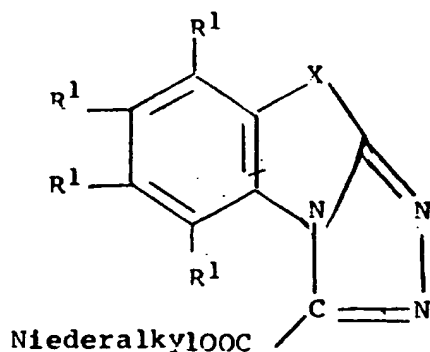
Zur Herstellung von Verbindungen, in deren Formel R^2 bestimmte Gruppen bedeuten, werden verschiedene andere Synthesemethoden angewandt. Wenn R^2 die Gruppe $-\text{OH}$ bedeutet, werden die Verbindungen durch Umsetzung eines 2-Hydrazinobenzoxazols oder -benzthiazols



2250077

mit Harnstoff hergestellt. In entsprechender Weise werden die Verbindungen, wenn R^2 die Gruppe $-SH$ bedeutet, durch Umsetzung der gleichen Ausgangsstoffe mit Kaliumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff hergestellt. In beiden Fällen wird das zunächst erhaltene Produkt durch anschließende Alkylierung in solche Verbindungen übergeführt, in deren Formeln R^2 eine niedere Alkoxy-, niedere Alkylthio-, Allylthio-, Propinylthio- oder Benzylthiogruppe bedeutet. Verbindungen, in deren Formeln R^2 eine Aminogruppe bedeutet, werden durch Umsetzung des gleichen 2-Hydrazinobenzoxazols oder 2-Hydrazinobenzthiazols mit Bromcyan hergestellt.

Wieder andere der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen werden aus einem Cyclisierungsprodukt



durch herkömmliche Reaktionen erhalten. Zu solchen Reaktionen gehören unter anderem die Hydrolyse des Esters zu dem Natrium- oder Kaliumsalz

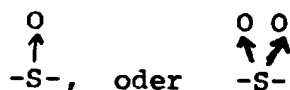
($R^2 = \overset{\text{O}}{\parallel} \text{-C-O-}$ Natrium oder -Kalium) und die Aminolyse des Esters zum Amid ($R^2 = \text{Carbamoyl}$). Die Acylierung der 3-NH_2 -Verbindung liefert die Acetamidogruppe ($R^2 = \text{Acet-amido}$) oder andere Amide und die Reduktion solcher Amide

führt zu substituierten Aminogruppen ($R^2 = C_1-C_3$ -Alkyl-amino oder Di(C_1-C_3 -alkyl)amino).

Verbindungen, in deren Formel R^2 Halogen oder eine Thiocyanatgruppe bedeutet, werden aus der entsprechenden Verbindung der Formel I, in der R^2 Wasserstoff bedeutet, erhalten. Letztere Verbindung wird mit einem Halogenierungsmittel, zum Beispiel einem N-Halogensuccinimid umgesetzt. Andere Halogenderivate, die sich nicht ohne weiteres durch eine Umsetzung mit N-Halogensuccinimid herstellen lassen, können nach bekannten Halogenaustauschreaktionen, zum Beispiel nach der Finkelstein-Reaktion erhalten werden. Die 3-Halogenverbindungen können auch als Zwischenprodukte für die 3-substituierten Amino-, 3-Niederalkoxy-, und andere 3-substituierte Verbindungen der Formel I verwendet werden. So kann man die 3-Halogenverbindung mit NaSCN zur Einführung der 3-Thiocyanatgruppe umsetzen. Diejenigen Verbindungen, in deren Formel R^2 eine Halogenmethylgruppe darstellt, lassen sich leicht durch Umsetzung der entsprechenden Verbindungen, in deren Formel R^2 eine Methylgruppe bedeutet, mit einem Halogenierungsmittel herstellen und gegebenenfalls nach der oben für die Herstellung der Verbindungen, in deren Formel R^2 Halogen bedeutet, erwähnten Finkelstein-Reaktion umwandeln. Diejenigen Verbindungen, in deren Formel R^2 eine Mono- oder Di- (C_1-C_3 -alkyl)aminomethylgruppe bedeutet, werden aus der unsubstituierten Verbindung durch eine Mannich-Reaktion hergestellt. Bezüglich der Durchführung dieser verschiedenen Reaktionen zur Ausbildung der Substituenten R^2 wird auf Synthetic Organic Chemistry, Wagner and Zook (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956) und Advanced Organic Chemistry, Fieser and Fieser (Reinhold Publishing Co., New York, 1961) verwiesen.

Die vorstehend beschriebenen Methoden eignen sich zur Herstellung der Verbindungen der Formel I im wesentlichen unabhängig von der Bedeutung der Reste R^1 . Im allgemeinen wird es bevorzugt, daß Substituenten der angegebenen Bedeutung in dem Ausgangsmaterial bereits zugegen sind. In manchen Fällen ist es jedoch bevorzugt, die vorstehend beschriebenen Methoden mit einem Ausgangsmaterial durchzuführen, das einen anderen Substituenten als den schließlich erwünschten trägt, und dann den Substituenten des erhaltenen Triazolobenzoxazols oder Triazolobenzthiazols in den gewünschten Substituenten überzuführen. Auch Verbindungen, die zusätzliche Substituenten enthalten, beispielsweise Carboxylgruppen, können verwendet werden, da die Carboxylgruppen anschließend durch Decarboxylierung entfernt werden können. Auch in diesem Zusammenhang wird auf die oben erwähnten Literaturstellen, Synthetic Organic Chemistry und Advanced Organic Chemistry, verwiesen.

Die Verbindungen der Formel I, worin X die Gruppe



bedeutet, lassen sich leicht durch Oxydation der entsprechenden Benzthiazolverbindung ($X=S$) herstellen.

Die Verbindungen der Formel I bilden mit Säuren Säureadditionssalze. Die Salze werden nach herkömmlichen Methoden hergestellt und zwar durch Umsetzung einer Verbindung der Formel I als freie Base mit der gewünschten Säure in einem geeigneten Lösungsmittel. Abtrennung und gegebenenfalls Reinigung werden in üblicher Weise durchgeführt. Im allgemeinen sind solche Salze 1:1-Salze. Manche der Verbindungen der Formel I - solche deren Reste R^1 oder

R^2 eine Amino- oder substituierte Aminogruppe enthalten - bilden Salze mit zwei oder mehr Säuremolekülen pro Molekül der Verbindung der Formel I. Im Fall von zweibasischen oder mehrbasischen Säuren können Salze aus zwei oder mehr Molekülen der Verbindung der Formel I je Molekül Säure gebildet werden. Derartige Di- oder Polysalze sind gleichfalls im Rahmen der Erfindung. Damit sich die Salze für die erfindungsgemäßen Zwecke eignen, sind phytologisch annehmbare Salze bevorzugt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

B e i s p i e l 1

s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol

125 g (0,76 Mol) 2-Hydrazinobenzthiazol, 112,4 g (0,76 Mol) Äthylorthoformiat und 2 l Xylol werden in einem 5 l Dreihalskolben mit einer 20 cm Kolonne mit einem Kühler unter Rühren auf 105 °C erwärmt. Dabei geht die feste Substanz bald in Lösung, die sich rot färbt. Äthanol beginnt abzu-destillieren und nachdem etwa 125 ml Äthanol aufgefangen sind, wird die Reaktion abgebrochen und das Gemisch auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Diäthyläther verrieben wird. Das so erhaltene s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol wird aus Chloroform umkristallisiert und schmilzt bei 174,5-7 °C.

B e i s p i e l 2

3-Trifluormethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol

17,8 g 2-(2-(Trifluoracetyl)hydrazino)benzthiazol werden mit 44,5 g Phenol vermischt und 24 Stunden zum Sieden unter Rückfluß erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird dann einer

Wasserdampfdestillation zur Entfernung des Phenols unterworfen und das hinterbleibende Öl wird mit Chloroform/Wasser extrahiert. Nach Entfernen des Chloroforms wird die hinterbleibende Substanz, das gewünschte 3-Trifluormethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol aus Äthylacetat umkristallisiert und schmilzt bei 140 bis 141 °C.

B e i s p i e l 3

s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-thiol

300 g 2-Hydrazinobenzthiazol, 100 g Kaliumhydroxid und 225 ml Schwefelkohlenstoff werden 60 Stunden in 5500 ml Äthanol zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Kurz nach Beginn des Rückflußsiedens beginnt eine hellgelbe feste Substanz auszufallen. Diese Substanz wird abfiltriert und in Wasser gelöst, das mit 1500 ml 0,5 n Salzsäure versetzt worden war. Die Mischung verdickt sich. Das gebildete s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-thiol wird abfiltriert und schmilzt bei 242 °C.

B e i s p i e l 4

3-Amino-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-hydrobromid

275 g (1,64 Mol) 2-Hydrazinobenzthiazol werden in 2,5 ml Methanol suspendiert und unter Rühren antweilweise mit 174 g (1,64 Mol) Bromcyan versetzt. Nach vollständiger Zugabe des Bromcyans verdickt sich das Reaktionsgemisch und die Temperatur beginnt zu steigen. Das Reaktionsgemisch wird in einem Eisbad gekühlt und die Hälfte des Kolbeninhalts

wird in einen anderen Kolben überführt. Jeder der beiden Anteile wird mit 1 l Methanol versetzt und unter Rühren zum Sieden unter Rückfluß erwärmt. Bei der Rückflußtemperatur bildet sich eine klare rote Lösung aus, und bald darauf beginnt sich ein hellbrauner Niederschlag abzuscheiden. Das Rückflußsieden wird 5 Stunden fortgesetzt. Dann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und auf einem Dampfbad von dem größten Teil des Lösungsmittels befreit. Nach weiterem Abkühlen wird Diäthyläther zugegeben, wodurch ein gelber Niederschlag, das gewünschte 3-Amino-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-hydrobromid erhalten wird, das abfiltriert und mit Petroläther gewaschen wird. Das Produkt wird durch Lösen in möglichst wenig siedendem Wasser und Abfiltrieren des Unlöslichen gereinigt. Beim Abkühlen des Filtrats fällt das Produkt wieder aus. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Diäthyläther und dann aus Methanol allein schmilzt das Produkt bei 260 bis 262 °C.

B e i s p i e l 5

s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-ol

100 g 2-Hydrazinobenzthiazol und 100 g Harnstoff werden auf einem Ölbad bei etwa 180 °C während etwa 1 Stunde miteinander verschmolzen. Nach dieser Zeit hat sich die Schmelze verfestigt und die Ammoniakentwicklung hat aufgehört. Die so erhaltene feste Substanz, das gewünschte s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-ol wird zweimal aus Methanol umkristallisiert und schmilzt bei 235 °C.

B e i s p i e l 6

3-Methylthio-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol

238 g (1,14 Mol) s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-thiol, 50 g (1,25 Mol) Natriumhydroxid und 325 g (2,30 Mol) Methyljodid werden in 2500 ml Wasser miteinander vermischt und die Mischung wird etwa 45 Minuten zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Dann wird die Wärmezufuhr erhöht und der Rückflußkühler wird entfernt, um das überschüssige Methyljodid zu verdampfen. Das gewünschte 3-Methylthio-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol fällt aus und wird abfiltriert. Die wässrige Lösung wird abgekühlt. Der erhaltene Feststoff wird in etwa 2500 ml Äthylacetat gelöst und umkristallisiert. Eine weitere Ausbeute des gewünschten Produkts kristallisiert aus der wässrigen Lösung aus. Die vereinigten Anteile schmelzen bei 129 bis 130 °C.

B e i s p i e l 7

3-Brom-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol

6,4 g (0,0366 Mol) s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol werden bei Zimmertemperatur unter Rühren in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt und dann erwärmt. Nach Zugabe von 6,8 g N-Bromsuccinimid (0,0366 Mol + 5 %) wird die Lösung zum Sieden unter Rückfluß erhitzt und zur Einleitung der Umsetzung mit einer Spur Azobisisobutyronitril versetzt. Durch Filtrieren des Reaktionsgemisches erhält man schwärzliche Kristalle, die mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen werden. Nach Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs liegt eine purpurfarbene feste Substanz vor, die an einer

mit Kieselgel gefüllten Säule durch Elution mit Äthylacetat chromatographiert wird. Der zweite Anteil wird durch Elementaranalyse und NMR-Spektrum geprüft und erweist sich dadurch als das erwartete 3-Brom-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol vom F. = 166-7°C.

B e i s p i e l 8

3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-9,9-dioxid

10,5 g 3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und auf 0 °C abgekühlt. 10,2 g m-Chlorperbenzoesäure in 125 ml Methylenchlorid werden unter Rühren anteilsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird dann 1 Stunde zum Sieden unter Rückfluß erhitzt, mit weiteren 10,2 g m-Chlorperbenzoesäure in 125 ml Methylenchlorid versetzt und erneut 1 Stunde zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird auf eine Kieselgelsäule aufgegeben und zunächst mit Benzol und dann mit abgestuften Mischungen aus Benzol und Äthylacetat und schließlich mit Äthylacetat eluiert. Der erste aufgefangene Anteil erweist sich aufgrund seines IR- und NMR-Spektrums, der Elementaranalyse und der Massenspektroskopie als das gewünschte 3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-9,9-dioxid vom F. = 218-20 °C.

B e i s p i e l 9

3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-p-toluolsulfonat

2 g 3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol werden in 50 ml Äthanol gelöst und unter Rühren mit 2 g p-Toluolsulfonsäure versetzt. Nach gründlichem Vermischen wird das Reaktionsgemisch auf 90 °C erwärmt und 1 Stunde bei dieser Temperatur

gehalten. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wodurch man das gewünschte Salz als Feststoff erhält, der aus Äthanol umkristallisiert wird. Schmelzpunkt 163 bis 164 °C. Die Struktur wird durch das NMR-Spektrum bestätigt. Nach einer zweiten Umkristallisation aus Äthanol werden bei der Elementaranalyse folgende Werte erhalten:

Analyse ber.: C 53,17; H 4,18; N 11,73.

gef.: C 53,29; H 4,19; N 11,71.

B e i s p i e l 10

3-(Trifluormethyl)-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol

2,5 g 1-(2-Benzthiazolyl)-2-(trifluoracetyl)hydrazin werden mit 75 ml Polyphosphorsäure aufgeschlämmt und 4 Stunden auf 160 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf Eis gegossen, wodurch das gewünschte 3-(Trifluormethyl)-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol ausfällt, das abfiltriert und in Chloroform gelöst wird. Die Lösung wird durch Aktivkohle filtriert. Das Chloroform wird durch Verdampfen unter vermindertem Druck entfernt und man erhält ein gereinigtes Produkt, das nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 139 bis 141 °C schmilzt.

B e i s p i e l 11

3,5-Dimethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol

Eine Lösung von 6,1 g 2-Hydrazino-4-methylbenzthiazol (0,034 Mol) und 6,4 g Triäthylorthoacetat (0,04 Mol) in 200 ml Xylol wird innerhalb 5 Stunden auf ihre Rückflußtemperatur erwärmt und anschließend 96 Stunden unter Rückflußsieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf ein Viertel seines ursprünglichen Volumens eingeeengt und auf Zimmer-

temperatur abkühlen gelassen. Das erhaltene 3,5-Dimethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol wird abfiltriert und man erhält 4 g Substanz vom F. = 196-8°C.

Analyse ber.: C 59,09; H 4,46; N 20,67.

gef.: C 59,10; H 4,47; N 20,73.

B e i s p i e l 12

5,6-Dimethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol

Eine Lösung von 12 ml Ameisensäure (97 bis 100-prozentig) und 3,5 g 2-Hydrazino-4,5-dimethylbenzthiazol wird 24 Stunden unter Rühren zum Rückflußsieden erhitzt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt und in Wasser eingegossen. Das 5,6-Dimethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol fällt aus und wird abfiltriert. Man erhält 2,6 g Substanz vom F. = 226-8 °C.

Analyse ber.: C 59,09; H 4,46; N 20,67.

gef.: C 58,88; H 4,17; N 20,39.

B e i s p i e l 13

3-(Dimethylaminomethyl)-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-hydrochlorid

Eine Mischung aus 7,5 g (0,042 Mol)s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol, 2,52 g Paraformaldehyd, 4,48 g Dimethylaminhydrochlorid und 15,5 ml Isoamylalkohol wird 7 Stunden zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht abkühlen gelassen. Das gewünschte 3-(Dimethylaminomethyl)-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-hydrochlorid fällt aus und wird abfiltriert. Anschließend wird es mit Äther gewaschen und aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Schmelzpunkt 245 bis 246 °C.

2250077

B e i s p i e l e 14 bis 49

Weitere beispielhafte Verbindungen, die nach den oben beschriebenen und durch Beispiele belegten Methoden unter Verwendung analoger Ausgangsmaterialien hergestellt wurden, sind folgende:

3-Amino-s-triazolo(3,4-b)benzoxazolhydrochlorid,
F. = 220 °C (Zers.)

s-Triazolo(3,4-b)benzoxazol, F. = 162 - 163 °C.

3-Äthylthio-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 105 - 107 °C.

3-(2-Propinylthio)-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol,
F. = 165 - 166 °C.

3-(Propylthio)-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 81 - 83 °C.

3-Äthyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 115 - 116 °C.

3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 146 - 148 °C.

3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol, F. = 175 - 178 °C.

3-Dimethylaminomethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-hydrochlorid, F. = 245 - 246 °C.

3,5,6-Trimethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 246 - 248 °C.

3,6,7-Trimethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 243 - 245 °C.

3-Chlor-5-methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol,
F. = 170 - 172 °C (Zers.)

3-Undecyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 68 - 70 °C.

3-Methyl-5-fluor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol,
F. = 141 - 142 °C.

5-Fluor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 172-173 °C.

5-Äthyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 152 - 153 °C.

5,7-Dichlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 246 - 248 °C.

3-Amino-5-chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazolhydrobromid,
F. = 240 - 242 °C.

3-Chlormethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 177 - 179 °C.

3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 149-151 °C.

5-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 178-180 °C.

2250077

5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F.= 186 - 187,5 °C.
6,7-Dimethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F.= 272 - 274 °C.
3,5-Dichlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F.= 178 - 182 °C.
7-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F. = 178 - 181,5 °C
3-Acetamido-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F.= 270 - 272 °C.
5-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F.= 184 - 185 °C.
3-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F.= 155 - 156 °C.
7-Äthoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F.= 162 - 163 °C.
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-yl-thiocyanat, F.= 209 - 210 °C.
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-carboxamid, F.= 262 - 265 °C.
3-Pentyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F.= 95 - 96 °C.
3-Isopropyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F.= 78 - 80 °C.
3-Propyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, F.= 129 - 131 °C.
3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazolhydrochlorid,
F.= 239 - 240 °C.
3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-hemisulfat,
F.= 210 - 212 °C.

B e i s p i e l e 50 bis 75

Weitere beispielhafte Verbindungen der Formel I werden wie oben beschrieben und erläutert erhalten:

s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-9-oxid
3-Cyclopropyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol
3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-acetat
3-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol
s-Triazolo(3,4-b)benzoxazol-phosphat
3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol
3-Äthoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol
3-Propoxy-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol-hydrobromid
s-Triazol(3,4-b)benzthiazol-sulfat
3-Allylthio-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol
3-(1-Propinylthio)-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol

2250077

3-Benzylthio-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol
3-Fluor-5-methyl-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol
3-Methylamino-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol
3-Diäthylamino-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol
3-Propylamino-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol
Äthyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-carboxylat
Natrium-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol-3-carboxylat
3,8-Dimethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol
5,6,8-Trichlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol
3-Chlormethyl-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol
Kalium-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-carboxylat
s-Triazolo(3,4-b)benzoxazol-phosphat
3-Äthylaminomethyl-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol
5-Methylthio-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol
5-Äthylthio-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol

Es wurde gefunden, daß Verbindungen der Formel I (im folgenden als "Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazol-Verbindungen" bezeichnet) zur Bekämpfung von für Pflanzen pathogenen Organismen, zum Beispiel Pilzen und Bakterien, geeignet sind. So können die Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazol-Verbindungen zur Bekämpfung solcher Organismen wie Kronengalle, Reisbrand, Bohnenschorf, Pulvermehltau und Anthracnose verwendet werden. Sie eignen sich besonders gut zur Bekämpfung von pilzartigen Organismen und liefern besonders gute Ergebnisse bei der Bekämpfung von Reisbrand.

2250077

Die Verbindungen können mit guter Wirkung in mehreren verschiedenen Ausführungsformen angewandt werden. Bei der vorherrschend angewandten Praxis, die Wirkstoffe auf das Blattwerk der gegenüber einem Angriff empfindlichen Pflanzen aufzubringen, sind die Verbindungen gegen für Pflanzen pathogene Organismen wirksam. Außerdem können die Triazolbenzoxazol- und Triazolbenzthiazolverbindungen auf Samen angewandt werden, um ihn und die daraus hervorgehenden Pflanzen gegen den Angriff von pathogenen Organismen zu schützen. Die Verbindungen können ferner zur Bekämpfung der pathogenen Organismen im Boden verteilt werden. Es hat sich gezeigt, daß viele der Verbindungen durch die Pflanzen transportiert werden, so daß bei dieser Ausführungsform nicht nur eine Bekämpfung der das Blattwerk angreifenden Organismen, sondern auch eine Bekämpfung der Organismen erzielt wird, die andere Pflanzenteile befallen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Bekämpfen von für Pflanzen pathogenen Organismen besteht ganz allgemein darin, eine wirksame Menge eines oder mehrerer der Triazolbenzoxazol- und Triazolbenzthiazolverbindungen auf den Ort des Vorkommens der pathogenen Organismen anzuwenden. Die Verbindungen können allein angewandt werden. Im Rahmen der Erfindung liegt jedoch die Anwendung von flüssigen, pulverförmigen oder staubförmigen Mitteln, die eine oder mehrere der Triazolbenzoxazol- oder Triazolbenzthiazolverbindungen enthalten. Solche Mittel eignen sich zur Anwendung auf lebende Pflanzen ohne Schaden für die Pflanzen. Bei der Herstellung solcher Mittel können die Triazolbenzoxazol- und Triazolbenzthiazolverbindungen mit einzelnen oder mehreren einer Reihe verschiedener Zusätze modifiziert werden, zum Beispiel mit organischen Lösungsmitteln, Erdöldestillaten, Wasser oder anderen flüssigen Trägern, oberflächenaktiven Dispergiermitteln und feinverteilten inerten

2250077

Feststoffen. In derartigen Mitteln können die Triazolobenzoxazol- oder Triazolbenzthiazolverbindungen in Konzentrationen von etwa 2 bis 98 Gewichtsprozent zugegen sein. Je nach der Konzentration der Triazolobenzoxazol- oder Triazolbenzthiazolverbindung in dem Mittel eignen sich diese Mittel zur Bekämpfung der unerwünschten, für Pflanzen pathogenen Organismen als solche, oder nach Verdünnung mit weiteren inerten Trägerstoffen zur Herstellung der gebrauchsfertigen Mittel. Bevorzugte Mittel sind solche, die sowohl einen feinverteilten Feststoff als auch ein oberflächenaktives Mittel enthalten.

Die genaue Konzentration der Triazolobenzoxazol- oder Triazolbenzthiazolverbindungen, die in den Mitteln für die Anwendung auf die pathogenen Organismen und/oder die Orte ihres Vorkommens angewandt werden, können schwanken, vorausgesetzt, daß wirksame Mengen auf den Organismus oder seine Umgebung zur Anwendung gelangen. Die Menge, mit der die gewünschte Wirkung erzielt wird, hängt zum Teil von der Empfindlichkeit des jeweiligen für Pflanzen pathogenen Organismus und der Aktivität der jeweils verwendeten Verbindung ab. Im allgemeinen werden gute Ergebnisse mit flüssigen Zubereitungen erhalten, die etwa 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozent der Triazolobenzoxazol- oder Triazolbenzthiazolverbindung oder mehr enthalten. Im Fall von Stäubepulvern werden gute Ergebnisse gewöhnlich mit Zubereitungen erzielt, die 0,5 bis 5 Gewichtsprozent der Triazolobenzoxazol- oder Triazolbenzthiazolverbindung oder mehr enthalten. Ausgedrückt in Mengen pro ha werden gute Ergebnisse bei der Bekämpfung von pathogenen Organismen für Pflanzen erhalten, wenn die Verbindungen auf die Anbauflächen von wachsenden Pflanzen mit einer Dosierung von etwa 0,55 bis 5,6 kg/ha (0,5 bis 5,0 pound per acre) oder mehr angewandt werden.

Zur Herstellung von Stäubemitteln können die Triazolobenzoxazol- und Triazolbenzthiazolverbindungen mit beliebigen feinverteilten Feststoffen, zum Beispiel Pyrophyllit, Talcum, Kalk oder Gips vermischt werden. Hierzu wird der feinverteilte

Träger mit der Triazolobenzoxazol- oder Triazolobenzthiazolverbindung vermahlen oder vermischt oder mit einer Lösung der letzteren in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel benetzt. In entsprechender Weise können die diese Verbindungen enthaltenden Stäubemittel mit verschiedenen festen oberflächenaktiven Dispergiermitteln, zum Beispiel Fullererde, Bentonit, Attapulgit oder anderen Tonen vereinigt werden. Je nach dem Mengenverhältnis der Bestandteile können diese Stäubemittel zur Bekämpfung der für Pflanzen pathogenen Organismen oder als Konzentrate angewandt werden, die anschließend mit weiteren festen oberflächenaktiven Dispergiermitteln oder mit Pyrophyllit, Kalk, Talcum oder Gips verdünnt werden, um die gewünschte Menge an Wirkstoff in einem Mittel zu erzielen, das sich für die Verwendung zum Bekämpfen der pathogenen Organismen eignet. Derartige Stäubemittel können auch wenn sie als Konzentrate vorliegen, mit oder ohne Unterstützung von Dispergiermitteln in Wasser zu Sprühmischungen dispergiert werden.

Die Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazolverbindungen oder flüssige oder Staubkonzentrate, die diese Verbindungen enthalten, können ferner zu Mischungen mit oberflächenaktiven Dispergiermitteln, zum Beispiel nichtionischen Emulgiermitteln zu Sprühmitteln verarbeitet werden. Derartige Mittel lassen sich leicht zur Bekämpfung von pathogenen Organismen anwenden, oder man kann daraus durch Dispergieren in flüssigen Trägern verdünnte Sprühmischungen herstellen, die die Wirkstoffe in jeder gewünschten Menge enthalten. Die Wahl des Dispergiermittels und die Menge desselben richtet sich nach ihrem Vermögen, das Dispergieren der Konzentrate in dem flüssigen Träger zu dem gewünschten Sprühmittel zu fördern.

2250077

Die Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazolverbindungen können aber auch mit mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeiten und einem oberflächenaktiven Dispergiermittel zu emulgierbaren Konzentraten vermischt werden, die sich mit Wasser und Öl weiter verdünnen lassen und dann Sprühmischungen in Form von Öl-Wasser-Emulsionen ergeben. Bei solchen Mitteln besteht der Träger aus einer wässrigen Emulsion, d.h. einer Mischung aus einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, Emulgiermittel und Wasser. Bevorzugte Dispergiermittel, die für diese Zubereitungen verwendet werden können, sind öllöslich und unter anderem die nichtionischen Emulgiermittel, z.B. Kondensationsprodukte von Alkylenoxyden mit anorganischen Säuren, Polyoxyäthylenderivate von Sorbitanestern und komplexe Ätheralkohole. Zu den für diese Zubereitungen verwendbaren organischen Flüssigkeiten gehören Erdölsorten und Erdöldestillate, Toluol und synthetische organische Öle. Die oberflächenaktiven Dispergiermittel werden in flüssigen Zubereitungen, gewöhnlich in Mengen von 0,1 bis 20,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Dispergiermittels und des Wirkstoffs verwendet.

Beim Arbeiten gemäß der Erfindung werden die Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazolverbindungen oder Mittel, die diese Verbindungen enthalten, auf die zu bekämpfenden pathogenen Organismen oder Stätten ihres Vorkommens in beliebiger Weise aufgebracht, zum Beispiel mit Hilfe von Handstäubevorrichtungen oder Sprühvorrichtungen. Die Anwendung auf die Pflanzenteile über der Erde kann in zweckmäßiger Weise mit Motorsprühgeräten, Auslegersprühgeräten, Hochdrucksprühgeräten und Sprühzerstäubern erfolgen. Bei der Anwendung in großem Maßstab können Stäubemittel oder Sprühmittel aus Flugzeugen aufgebracht werden. Bei der Verwendung der Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazolverbindungen zur Bekämpfung des Reisbrands können Spezialmethoden für die Anwendung bevorzugt sein, was auf die

2250077

besonderen Bedingungen beim Reisanbau zurückzuführen ist. Zu solchen Spezialmethoden gehört die Anwendung auf die Wasseroberfläche, die Tränkbehandlung von zu verpflanzenden Pflanzen, die Samenbehandlung und dergleichen. Weitere Methoden sind für den Fachmann ohne weiteres ersichtlich.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorteilhaften Ergebnisse, die bei der Bekämpfung von für Pflanzen pathogenen Organismen mit den Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazolverbindungen erzielt werden, und ermöglichen dem Fachmann diese Verbindungen mit Vorteil zu verwerten.

B e i s p i e l e 76 - 98

Eine Reihe der erfindungsgemäß zu verwendenden Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazolverbindungen wurden bezüglich ihrer Wirkung bei der Bekämpfung von *Colletotrichum lagenarium* (Anthraknose) auf Gurken geprüft und bewertet. Die Prüfungen und Bewertungen wurden folgendermaßen vorgenommen.

Bei jeder einzelnen Prüfung wurde ein 10 cm Topf mit sterilisierter Erde mit einer Vermiculitschicht auf der Oberfläche mit 4 Gurkensamen besamt und unter normalen Gewächshausbedingungen stengelassen. Die Schößlinge wurden auf zwei reduziert. Etwa 15 Tage nach dem Besamen wurde das Blattwerk mit einer Lösung der jeweiligen Verbindung besprüht, trocknen gelassen und dann mit einer wässrigen Suspension von Conidien von *Colletotrichum lagenarium* besprüht und so inoculiert.

2250077

Die einzelnen Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazolverbindungen wurden in herkömmlicher Weise formuliert. In den meisten Fällen wurde die jeweilige Verbindung in einer bestimmten Menge Cyclohexanon dispergiert, die eine kleine Menge einer Mischung aus zwei nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln vom Sulfonattyp enthielt, und dann mit Wasser verdünnt, so daß eine fertige Behandlungsmischung erhalten wurde, die 400 Teile der jeweiligen Verbindung je Million Teile (Gewicht) des fertigen Mittels neben dem Cyclohexanon in einer Konzentration von 0,67 % und der Mischung der oberflächenaktiven Mittel in einer Konzentration von 0,0353 % ergab.

Die Conidiensuspension wurde hergestellt, indem der Pilz in Petrischalen auf Orangensaftagar 14 Tage bei 24 °C gezüchtet wurde, die Schalen dann mit destilliertem Wasser bedeckt wurden und die Oberfläche abgeschabt wurde. Die wässrigen Suspensionen von 4 Platten wurden durch ein Mulltuch abfiltriert, auf ein Volumen von 50 ml gebracht und zum Besprühen von Pflanzen in etwa 35 Töpfen verwendet.

Nach dem Inoculieren wurden die Pflanzen 48 Stunden in einem Feuchtraum bei 18 °C gehalten und anschließend etwa 9 Tage unter normalen Gewächshausbedingungen stehengelassen und schließlich zur Ermittlung der Bekämpfung der Anthraknose geprüft.

Jede Prüfung umfaßte auch einen Vergleichsversuch, bei dem die Behandlung mit einer wässrigen Lösung, die Cyclohexanon und die Mischung der oberflächenaktiven Mittel in den jeweils gleichen Konzentrationen enthielt, erfolgte.

2250077

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt, wobei das folgende Krankheitsbewertungssystem angewandt wurde:

- 1 --- schwer
- 2 --- mäßig schwer
- 3 --- mäßig
- 4 --- schwach
- 5 --- keine Krankheit

Bei den Kontrolltöpfen war stets ein schwerer Befall der Gurkenpflanzen mit Anthraknose festzustellen. In allen Fällen ist eine Phytotoxizität nicht oder nur in außerordentlich geringem Umfang festzustellen. Eine Ausnahme bildeten die mit 5-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol behandelten Pflanzen, da hierbei beträchtliche Phytotoxizität zu beobachten war.

2250077

T a b e l l e I

Bekämpfung von Anthraknose

Verbindung	Krankheits- bewertung
3-Pentyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
3-Trifluormethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-9,9-dioxid	4-
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-thiol	4+
3-Propyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3-
3,5-Dichlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
3-Methylthio-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
s-Triazolo(3,4-b)benzoxazol	4
3-Äthylthio-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
3-Propylthio-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
1-Äthyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol	4+
3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
3-Brom-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
5-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3
5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
6,7-Dimethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3+
7-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3
5-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
3-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-yl-thiocyanat	3

B e i s p i e l e 99 - 106

Beispielhafte Vertreter der Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazolverbindungen wurden auch bezüglich ihrer Wirkung bei der Bekämpfung des pathogenen Organismus bewertet, der die Kronengallenkrankheit (*Agrobacterium tumefaciens*) bei Tomatenpflanzen verursacht. Es wurde folgende Arbeitsweise angewandt.

3 Tomatensamen wurden in Sand in 10 cm Kunststofftöpfen eingebracht und später auf 2 Pflanzen reduziert. Ein Inoculum von *Agrobacterium tumefaciens* wurde in der Zwischenzeit auf selbst vorbereitetem Kartoffeldextroseagar in Reagensgläsern herangezüchtet. Die Kulturen wurden dann mit sterilem Wasser versetzt, so daß die erforderliche Menge an Bakteriensuspension erhalten wurde, die zum Inoculieren der Tomatenpflanzen etwa 4 Wochen nach dem Einsetzen der Samen verwendet wurde. Das Inoculieren erfolgte in der Weise, daß eine kleine Insektenbefestigungsnadel in die Bakteriensuspension eingetaucht und dann durch den Stamm jeder Tomatenpflanze gestochen wurde. Die Pflanzen wurden dann aus dem Sand herausgenommen und die Wurzeln jeder einzelnen Pflanze in eine wässrige Lösung in einem großen Reagensglas eingebracht, die die zu prüfende Verbindung in einer Konzentration von 40 ppm, 0,067 % Cyclohexanon und 0,00353 % oberflächenaktives Mittel und Natriumchlorid in einer Konzentration von 0,85 % enthielt. Die Pflanzen wurden etwa 10 Tage unter normalen Gewächshausbedingungen bei täglicher Belüftung gehalten. Danach wurde jede Pflanze auf Symptome der Kronengallenerkrankung untersucht.

Zum Vergleich wurden 2 inoculierte Pflanzen in gesonderten Reagensgläsern in eine Lösung eingebracht, die alle Bestandteile mit Ausnahme der zu prüfenden Verbindung enthielt.

Ansonsten wurden sie in jeder Hinsicht genau so behandelt, wie die Reagensgläser mit den behandelten Pflanzen.

Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei die gleiche Bewertungsskala wie in den vorhergehenden Beispielen angewandt wird. Alle Vergleichspflanzen zeigten starke Symptome der Kronengallenkrankheit. Die Phytotoxizität war in allen Fällen entweder völlig abwesend oder nur geringfügig mit Ausnahme der Pflanzen, die mit 5-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol behandelt worden waren, bei denen eine beträchtliche Phytotoxizität festzustellen war.

T a b e l l e I I

Bekämpfung der Kronengalle

<u>Verbindung</u>	<u>Krankheits- bewertung</u>
3-Methylthio-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol	3
3-(Propylthio)-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
5-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
7-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3-
3-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3-
7-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3-
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-carboxamid	3-

B e i s p i e l e 107 - 112

Eine Reihe der Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazolverbindungen wurden bezüglich ihrer Wirkung bei der Bekämpfung von Pulvermehltau (*Erysiphe polyconi*) bei Bohnen geprüft und bewertet. Die Prüfungen wurden folgendermaßen durchgeführt:

In 10 cm Töpfe mit Erde wurden 4 Bohnensamen eingesetzt, die später auf 2 Pflanzen reduziert wurden. Am zehnten Tag nach dem Einsetzen der Samen wurde die zu prüfende Verbindung auf die jungen Pflanzen in Form einer Zubereitung aufgebracht, die den in den Beispielen 76 - 98 beschriebenen entsprach. Die behandelten Pflanzen wurden dann in die Nähe von und unter andere Pflanzen gestellt, die in starkem Maße von Pulvermehltau befallen waren, so daß die behandelten Pflanzen aufgrund des üblichen Luftzugs gleichfalls befallen wurden. In dieser Stellung wurden die Pflanzen etwa 7 bis 10 Tage unter üblichen Gewächshausbedingungen gehalten und dann untersucht, um festzustellen, ob sie Symptome der Pulvermehltaukrankheit zeigten. Zusammen mit jeder Prüfung wurde eine Blindprobe durchgeführt. Die Blindprobe bestand aus einer Gruppe von 4 Pflanzen, die mit einer Lösung aus Lösungsmittel und Emulgiermittel ohne eine zu prüfende Verbindung behandelt wurden, wie dies auch in den Beispielen 76 bis 98 beschrieben wurde. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei die gleiche Bewertungsskala wie in den vorhergehenden Beispielen angewandt wurde. Die Bohnenpflanzen der Blindproben zeigten alle einen schweren Befall durch Pulvermehltau. In allen Fällen wurde keine oder nur eine sehr geringe Phytotoxizität beobachtet.

2250077

T a b e l l e I I I

Bekämpfung von Pulvermehltau

Verbindung	Krankheits- bewertung
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-thiol	3-
3-Äthylthio-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3
6,7-Dimethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-carboxamid	3
3-Propyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3
3,5-Dichlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5

B e i s p i e l e 113 - 149

Eine Reihe von Triazolobenzoxazol- und Triazolo-benzthiazolverbindungen wurde bezüglich ihrer Wirkung zur Bekämpfung des Reisbrands (*Piricularia oryzae*) geprüft und bewertet. Hierzu wurde folgende Arbeitsweise angewandt: Durch Vermischen gleicher Teile Bausand und zerkleinerter Erdkruste wurde das Material hergestellt, das in 10 cm Töpfe eingebracht und kräftig mit Reissamen besät wurde. Die gesamten Töpfe wurden dann etwa 2 Wochen unter Gewächshausbedingungen stehengelassen, wonach sich in jedem Topf ein dichter Bewuchs von Reisschößlingen befand.

Außerdem wurde eine wässrige Suspension von Conidien des Reisbrandfungus hergestellt. Der Fungus wurde in Petrischalen auf Reisschalenaagar bei 28 °C gezüchtet. Nach 8 Tagen wurden die Schalen mit jeweils 20 ml destilliertem Wasser versetzt und die Oberflächenkultur wurde

mit einer Gummifahne zum Abtrennen der Conidien abgeschabt.

2250077

In jedem einzelnen Fall wurde eine Behandlungslösung, wie in den Beispielen 76 bis 98 beschrieben hergestellt und auf die Blattoberflächen der Reispflanzen in den einzelnen Töpfen aufgesprüht und trocknen gelassen, worauf das Blattwerk mit der wässrigen Suspension der Conidien des Reisbrandorganismus inoculiert wurden. In jedem einzelnen Fall enthielt die Behandlungslösung 400 Teile der Verbindung je Million Teile der fertigen Lösung, bezogen auf das Gewicht. Die Töpfe wurden 48 Stunden in einem Feuchtraum bei 18 °C stehengelassen und dann wieder 6 Tage unter Gewächshausbedingungen gehalten. Danach erfolgte die Bewertung, wobei die gleiche Bewertungsskala wie in den vorhergehenden Beispielen angewandt wurde. Die Vergleichsversuche wurden folgendermaßen durchgeführt: Töpfe mit Reisschößlingen wurden mit einer wässrigen Lösung von Cyclohexanon und der gleichen Mischung von zwei nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln vom Sulfonattyp, jedoch ohne Wirkstoff besprüht. Ansonsten wurden die Töpfe genauso wie die übrigen behandelt.

Die Bewertungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Bewertungen wurden nicht alle gleichzeitig durchgeführt. Bei allen Prüfungen zeigten jedoch die nichtbehandelten Vergleichstöpfe starke Symptome von Reisbrand. Im allgemeinen war keine Phytotoxizität zu beobachten. Lediglich bei einigen wenigen Töpfen lag eine geringe Phytotoxizität vor.

2250077

T a b e l l e I V

Bekämpfung von Reisbrand

Verbindung	Krankheits- bewertung
3-Trifluormethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-thiol	4
3-Amino-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-hydrobromid	4
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-ol	5
3-Methylthio-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
3-Amino-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3
s-Triazolo(3,4-b)benzoxazol	4+
3-Äthylthio-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3
3-(2-Propinylthio)-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3+
3-(Propylthio)-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3+
3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol	5
3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
3-Brom-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
5-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
6,7-Dimethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
7-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3+
3-Acetamido-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4
5-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	5
3-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3+
7-Methoxy-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-yl-thiocyanat	3
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol-3-carboxamid	3-
3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol-9,9-dioxid	4+

T a b e l l e IV (Forts.)

Bekämpfung von Reisbrand

Verbindung	Krankheits- bewertung
3-Propyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4
3,5-Dichlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3
3-Pentyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
3-Chlor-5-methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4+
3-Methyl-5-fluor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3+
5-Fluor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4
5-Äthyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	4
5,7-Dichlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3
3-Amino-5-chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol- hydrobromid	3
3-Dimethylaminomethyl-s-triazolo(3,4-b)benz- thiazol-hydrochlorid	4-
3-Chlormethyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol	3-

B e i s p i e l 150 - 153

Eine Reihe von weiteren im Rahmen der Erfindung zu verwendenden Verbindungen wurde bezüglich der Wirkung bei der Bekämpfung von Reisbrand geprüft und bewertet. Die Bewertungen erfolgten nach den gleichen Arbeitsweisen, wie sie in den Beispielen 113 bis 149 berichtet wurden, mit folgenden Unterschieden: Mit jeder Verbindung wurden mehrere Bewertungen durchgeführt, wobei die Konzentration der jeweiligen Verbindung 250, 500 bzw. 1000 Teile pro Million betrug. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

T a b e l l e V

Bekämpfung von Reisbrand

Verbindung	Konzentration d. Behandlung- lösung (ppm.)	Krankheits- bewertung
3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)- benzthiazol-p-toluolsulfonat	1000	5
	500	4+
	250	5
3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)- benzthiazol-hemisulfat	1000	5
	500	5
	250	5
3-Undecyl-s-triazolo(3,4-b)- benzthiazol	1000	3
	500	3-
	250	4+
3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)- benzthiazol-hydrochlorid	1000	5
	500	5
	250	2

B e i s p i e l e 154 - 159

Eine Anzahl der im Rahmen der Erfindung zu verwendenden Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazolverbindungen wurden auch auf ihre Wirkung bei der Bekämpfung von Reisbrand beim Aufbringen auf den Boden vor dem Bepflanzen geprüft und bewertet. Hierzu wurde eine bestimmte Menge der jeweiligen Verbindung in Äthanol gelöst und die Lösung wurde mit einem DeVilbiss-Zerstäuber auf in einer Trommel rotierende Erde aufgesprüht und die so behandelte

Erde wurde in runde 10 cm-Töpfe ohne Abtropflöcher eingebracht. Dabei wurde so gearbeitet, daß eine bestimmte Menge in kg pro ha vorlag, nämlich 28, 14, 7, 5,6, 2,8 bzw. 1,4 kg/ha (25, 12,5, 6,25 5,0 2,5 oder 1,25 pounds per acre). Dann wurden die Töpfe mit Reissamen (Varietät Nato) besät und 2 Wochen unter Gewächshausbedingungen gehalten, worauf die Reisschößlinge mit Conidien von *Piricularia oryzae* inoculiert wurden; die Zubereitung der Conidiensuspension und das Inoculieren wurde wie in den vorhergehenden Beispielen durchgeführt. Anschließend wurden die Töpfe 48 Stunden in einem Feuchtraum bei 18 °C und schließlich weitere 5 Tage unter Gewächshausbedingungen gehalten. Die Ergebnisse der Prüfung der Schwere der Krankheit werden unter Verwendung der in den vorhergehenden Beispielen angegebenen Bewertungsskala im folgenden wiedergegeben.

Je Prüfung wurden drei Wiederholungen und außerdem ein Blindversuch durchgeführt, bei welchem Erde verwendet wurde, die lediglich mit einer wässrigen Lösung von Äthanol in gleicher Konzentration behandelt worden war. Bei den Vergleichstöpfen traten starke Symptome der Reisbrandkrankheit auf.

2250077

T a b e l l e VI

Bekämpfung des Reisbrands durch Einbringen des Wirkstoffs
in die Erde vor dem Bepflanzen

Verbindung	Menge der Ver- bindung in kg pro ha	Krankheits- bewertung
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol	28	4
	14	3+
	7	2+
3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benz- thiazol	28	3+
	14	4+
	7	2+
3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benz- oxazol	28	4+
	14	3
	7	3-
3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benz- thiazol	28	5
	14	--
	7	--
5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benz- thiazol	28	5
	14	5
	7	4+
	5,6	5
	2,8	4+
	1,4	3
5-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benz- thiazol	28	5
	14	4+
	7	4+
	5,6	4+
	2,8	3

2250077

B e i s p i e l e 160 - 163

Eine Anzahl der erfindungsgemäß zu verwendenden Triazolobenzoxazol- und Triazolobenzthiazolverbindungen wurde auf ihre Wirkung zur Bekämpfung von Reisbrand (*Piricularia oryzae*) geprüft, wenn sie auf die Oberfläche von mit Wasser gesättigter Erde, in der der Reis wuchs, aufgebracht wurden.

Reis (Varietät Nato) wurde in runde 10 cm-Töpfe ohne Ablauflöcher gesät. Die Erde wurde während des gesamten, im Gewächshaus durchgeführten Versuchs in mit Wasser gesättigtem Zustand gehalten.

Etwa 14 Tage nach dem Säen wurden die Schößlinge behandelt. Hierzu wurde auf die Erdoberfläche in jedem Topf eine Behandlungslösung aufgegossen, die wie in den Beispielen 154 bis 159 beschrieben, hergestellt worden war. Am dritten Tag nach der Behandlung wurden die Pflanzen mit einer, wie in den Beispielen 113 bis 149 beschrieben hergestellten Suspension der pathogenen Organismen inoculiert und 48 Stunden in einen Feuchtraum bei 18 °C gestellt. Anschließend wurden die Pflanzen 5 Tage unter üblichen Gewächshausbedingungen gehalten und dann auf das Vorhandensein von Symptomen des Reisbrands und im positiven Fall auf dessen Schwere geprüft.

Für jede Prüfung wurden drei Wiederholungen sowie ein Vergleichsversuch durchgeführt, wobei eine wässrige Lösung mit einem Äthanolgehalt von 0,5 % angewandt wurde. Die Ergebnisse dieser Bewertungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Vergleichstöpfe zeigten einheitlich sehr starke Symptome der Reisbrandkrankheit.

2250077

T a b e l l e VII

Bekämpfung von Reisbrand durch Anwendung des Wirkstoffs
auf die Erdoberfläche

Verbindung	angewandte Menge der Verbindung in kg pro ha	Krankheits- bewertung
3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzo- thiazol	28	4+
	14	4+
	7	3+
5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benz- thiazol	28	5+
	14	4+
	7	5
	5,6	4+
	2,8	4
	1,4	4-
5-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benz- thiazol	28	4+
	14	4
	7	4
	5,6	4-
	2,8	3
	1,4	3-
s-Triazolo(3,4-b)benzthiazol	28	4+
	14	4-
	7	3-

2250077

B e i s p i e l e 164 - 167

Eine Anzahl der Triazolobenzthiazolverbindungen wurde auf ihre Wirksamkeit bei der Bekämpfung von Reisbrand geprüft, wenn sie auf Reissamen durch Tränken des Samens angewandt wurden.

Die jeweilige, zu prüfende Verbindung wurde in Äthanol gelöst und mit Wasser verdünnt, das 0,1 % Polyoxyäthylensorbitanmonolaurat enthielt, wodurch eine Behandlungslösung erhalten wurde, die die betreffende Verbindung in einer Konzentration von 250 Teilen pro Million Teilen der gesamten Lösung enthielt. Alle Lösungen enthielten 0,5 % Äthanol und etwa 0,1 % des Polyoxyäthylensorbitanmonolaurats.

20 ml jeder Lösung wurden in jeweils einen 125 ml Erlenmeyer-Kolben gebracht und mit 20 ml (etwa 12,5 g) Reissamen (Varietät Nato) versetzt. Jeder Kolben wurde verschlossen und 48 Stunden geschüttelt, wonach der Reis abtropfen gelassen und mit Leitungswasser gespült wurde.

Der behandelte Samen wurde in 10 cm quadratische Töpfe eingepflanzt und unter Gewächshausbedingungen gehalten. Sobald die Reisschößlinge eine Höhe von 7,5 bis 10 cm erreicht hatten (etwa 14 Tage nach dem Säen), wurden sie mit einer wie in den Beispielen 113 bis 149 beschrieben hergestellten Fungisuspension von *Piricularia oryzae* (Reisbrand) inoculiert. Die Pflanzen wurden dann 48 Stunden in einem Feuchtraum bei 18 °C incubiert, noch etwa 5 Tage im Gewächshaus gehalten und dann unter Anwendung des in den vorhergehenden Beispielen beschriebenen Bewertungssystem bezüglich der Schwere der Krankheit bewertet.

Für jede Prüfung wurden drei Versuche und zwei Vergleichsversuche durchgeführt: (1) mit Wasser mit 0,5 % Äthanol und 0,1 % Polyoxyäthylensorbitanmonolaurat und (2) mit Wasser allein.

Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

2250077

T a b e l l e VIII

Bewertungen nach Tränken des Samens

<u>Verbindung</u>	<u>Konzentration der Verbindung in der Behand-¹⁾ lungslösung</u>	<u>Menge der Verbindung in g pro 45,3 kg Samen</u>	<u>Krank- heits- bewer- tung</u>
3-Methyl-s-			
triazolo-	1000	45,4	4
(3,4-b)-	500	22,7	3
benzthiazol	250	11,4	2
3-Chlor-s-			
triazolo-	1000	45,4	5
(3,4-b)-	500	22,7	4+
benzthiazol	250	11,4	3
5-Chlor-s-	1000	45,4	5
triazolo-	500	22,7	5
(3,4-b)-	250	11,4	4+
benzthiazol	175	7,8	3+
	100	4,5	3
5-Methyl-s-	1000	45,4	5
triazolo-	500	22,7	4+
(3,4-b)-	250	11,4	4
benzthiazol	175	7,8	3-

¹⁾ in ppm, bezogen auf das Gewicht des Samens

2250077

Die Erfindung betrifft nicht nur die Verwendung der Triazolo-benzoxazol- und Triazolobenzthiazolverbindungen jeweils für sich allein oder in Kombinationen untereinander, sondern auch die Verwendung dieser Verbindungen in Kombination mit anderen bekannten Fungiciden, Herbiciden oder anderen Pflanzenschutzmitteln.

Eine derartige Kombinationstherapie wird in den folgenden Beispielen veranschaulicht:

B e i s p i e l e 168 - 177

5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol wurde zusammen mit zahlreichen anderen Substanzen auf die Wirkung bei der Bekämpfung von Reisbrand, Helminthosporium und Trockenfäule bei jungen Reispflanzen (Varietät Nato), Penrod-Gerste und Tomaten (Varietät Bonny Best) geprüft. Jede Verbindung oder Kombination von Verbindungen wurde durch Versprühen einer herkömmlichen Zubereitung auf das Blattwerk angewandt. Nach dem Trocknen des Blattwerks wurden die Pflanzen mit *Piricularia oryzae*, *Helminthosporium sativum* bzw. *Phytophthora infestans* inokuliert und 48 Stunden bei 18 °C in einem Feuchtraum inkubiert. Dann wurden die Pflanzen unter Gewächshausbedingungen gehalten und schließlich 5 Tage nach dem Besprühen auf die Entwicklung der Krankheit untersucht. Die Ergebnisse von jeweils zwei Versuchen pro Behandlung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

2250077

T a b e l l e IX

	<u>Dosierungen</u> (ppm Wirkstoff)	<u>Mittlere Krankheitsbewertung</u>		
		<u>Reisbrand</u>	<u>Helminth.</u>	<u>Trockenfäule</u>
A	25	4+	2+	1
	5	3+	2+	2+
A+B	25 + 600	4+	3	2-
	5 + 200	4-	3-	1+
B	600	1	2+	1+
	200	1+	2	2+
A+C	25 + 400	4+	3-	3+
	5 + 100	3+	2+	3+
C	400	2+	4-	4+
	100	1+	3-	4
A+D	25 + 400	5	4+	4+
	5 + 100	4	4-	4
D	400	3-	4	4+
	100	2	3	4+
A+E	25 + 400	5	4+	4-
	5 + 100	4	3-	4-
E	400	3	4+	3-
	100	3-	4-	3
A+F	25 + 400	4+	4+	3+
	5 + 100	4-	3+	4+

309816/1168

2250077

T a b e l l e IX (Fortsetzung)

	<u>Dosierungen</u> (ppm Wirkstoff)	<u>Mittlere Krankheitsbewertung</u>		
		<u>Reisbrand</u>	<u>Helminth.</u>	<u>Trockenfäule</u>
F	400	2	4+	3+
	100	2+	4+	4+
A+G	25 + 400	4+	3-	3+
	5 + 100	4-	3-	3
G	400	2	3	4+
	100	1	1+	2+
A+H	25 + 50	5	2-	1
	5 + 10	3	3	1+
H	50	1+	3-	1+
	10	1	2+	2-
A+I	25 + 25	5	2+	1
	5 + 5	4+	2-	2-
I	25	3-	1	2+
	5	1+	2-	1+
A+J	25 + 25	4+	1+	2+
	5 + 5	4-	2-	3
J	25	2	1	3-
	5	1	1	2
A+K	25 + 200	4+	4+	2-
	5 + 50	4+	3-	1

2250077

T a b e l l e IX (Fortsetzung)

	<u>Dosierungen</u> (ppm Wirkstoff)	<u>Mittlere Krankheitsbewertung</u>		
		<u>Reisbrand</u>	<u>Helminth.</u>	<u>Trockenfäule</u>
K	200	1	3-	2-
	50	2+	2	2+
Kontrolle	0	1	2	2
	0	1	1	1
	0	1	1	1

A = 5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol

B = dreibasisches Kupfersulfat

C = Mischung von Ammoniaten von Äthylen-bis(dithiocarbamat)-zink und Äthylen-bis(dithiocarbaminsäure)bimolekulare und trimolekulare cyclische Anhydrosulfide und -disulfide

D = 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalonitril

E = 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin

F = Mangano-Äthylen-bisdithiocarbamat

G = N-Trichlormethylthio-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid

H = O-Äthyl-S,S-diphenyldithiophosphat

I = Pentachlormandelonitril

J = 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester

K = alpha-(2,4-Dichlorphenyl)-alpha-phenyl-5-pyrimidinomethanol

B e i s p i e l e 178 - 179

5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benthiazol wurde ferner auf seine Wirkung bei der Bekämpfung von Reisbrand bei seiner Anwendung zusammen mit bekannten Fungiciden auf die Wasseroberfläche geprüft und bewertet. Reispflanzen wurden in mit Wasser bedeckten Töpfen gezogen. Die Verbindung oder Verbindungen wurden in üblicher Weise zubereitet und auf die Wasseroberfläche aufgebracht, sobald die Pflanzen 10 Tage alt waren. Mit jeder Verbindung bzw. Kombination von Verbindungen wurden zwei Versuche durchgeführt. Drei Tage danach wurden alle Pflanzen mit *Piricularia oryzae* inokuliert und 48 Stunden in einem Feuchtraum bei 18 °C inkubiert. Danach wurden die Pflanzen 5 Tage im Gewächshaus gehalten und schließlich bezüglich der erzielten Wirkung bewertet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

2250077

T a b e l l e X

	<u>Dosierung</u>		<u>Reisbrand-</u> <u>bewertung</u>
	<u>kg/hä</u>	<u>(pounds/acre)</u>	
A	1,13	1	3+
	3,39	3	4+
A+B	1,13 + 5,6	1 + 5	4+
	3,39 + 11,2	3 + 10	5
B	5,6	5	3-
	11,2	10	3
A+C	1,13 + 5,6	1 + 5	4+
	3,39 + 11,2	3 + 10	4+
C	5,6	5	2+
	11,2	10	2
Lösungsmittel zur Kontrolle		0	1

A = 5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol

B = Methyl-1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazolcarbamate

C = O,O-Diisopropyl-S-benzyl-phosphorthiolat

2250077

B e i s p i e l e 180 - 182

5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol wurde ferner zusammen mit anderen Substanzen für die Bekämpfung von Reisbrand durch Samenbehandlung geprüft und bewertet.

Reissamen wurde zunächst mit 5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)-benzthiazol und dann mit einer zweiten Substanz behandelt. Diese Samen wurden in Töpfe mit steriler und nicht-steriler Erde eingepflanzt. Sobald die Reisschößlinge 7 1/2 bis 10 cm hoch waren, wurden sie mit *Piricularia oryzae* inokuliert und wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben inkubiert. Anschließend wurden sie 5 Tage im Gewächshaus gehalten und danach hinsichtlich der Bekämpfung der Krankheit bewertet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle XI

Bewertung des Aufgehens der Pflanzen und des Reisbrands 5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol

Wirkstoff ml oder g/ 100kg Samen	O			sterile Erde 10g/100kg			30g/100kg			nicht-sterile Erde 10g/100kg			30g/100kg		
	E ¹⁾	RB		E	RB	E	RB	E	RB	E	RB	E	RB	E	RB
Methyl-queck-	10	10	1+	10	5	9	5	1,67	1	6,67	4+	4	5		
silberdicyan-	10	10	1+	10	4+	8	5	9	1	10	4+	9	5		
diamid	10	10	1	9	4+	8	5	9,33	1	10	5	8,67	5		
Bis(dimethyl-	10	10	2-	10	5	9	5	6,33	1	1,33	4+	8,33	4+		
dithiocarbamoyl)-	10	10	1+	9	5	9	4+	10	1	9,67	5	8	5		
disulfid	10	10	1	9	5	8	5	10	1	9,67	5	8,33	5		
N-Trichlormethyl-	10	10	1	10	4+	9	5	4	1	5,67	4+	9	5		
thio-4-cyclohexen-	10	10	1	10	5	9	5	10	1	10	5	8,33	5		
1,2-dicarboximid	10	10	1	10	5	9	5	10	1	10	4+	9,67	5		

E¹⁾ = Bewertung des Aufgehens der Pflanzen auf einer Skala von 0 - 10, wobei
10 einem 100-prozentigen Keimen und Aufgehen der Pflanzen entspricht.

Jede der Verbindungen 5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol und 3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol wurde auf ihre Wirkung bei der Bekämpfung von Reisbrand geprüft, wenn sie zum Tränken von Wurzeln beim Transplantieren angewandt wurde.

Jeder der Verbindungen wurde zur Herstellung einer Reihe von wässrigen Suspensionen mit unterschiedlichen Konzentrationen der Verbindung verwendet, die jedoch einheitlich 0,05 % Polyoxyäthylensorbitanmonolaurat und 1,0 % Äthanol enthielten. Die Wurzeln von 21 Tage alten Reispflanzen wurden 5 Minuten in die Suspensionen eingetaucht, und zwar jeweils 36 Pflanzen pro Suspension. Die Reispflanzen wurden dann in Behälter mit mit Wasser bedeckter Erde transplantiert. Nachdem die Pflanzen angewachsen waren, wurden sie mit *Piricularia oryzae* inokuliert, wobei die in den vorhergehenden Beispielen beschriebenen Maßnahmen angewandt wurden. 11 Tage später wurden die Pflanzen auf Reisbrand und Beschädigungen untersucht. Für jede Wirkstoffkonzentration wurden 3 Versuche durchgeführt. Außer den mit einer der beiden Verbindungen behandelten Reispflanzen wurde eine Gruppe von Reispflanzen 5 Minuten in gleicher Weise mit einer wässrigen Lösung behandelt, die 1,0 % Äthanol und 0,05 % des gleichen Polyoxyäthylensorbitanmonolaurats enthielt, und eine andere Gruppe wurde mit Wasser allein behandelt, so daß also zwei Vergleichsversuche durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Reisbrandbewertungen erfolgten aufgrund der gleichen Skala, wie sie weiter oben angewandt wurde. Die Pflanzenschädigung wurde aufgrund einer Skala von 0 bis 10 bewertet, wobei bedeuten:

0 = alle Pflanzen gesund

10 = alle Pflanzen abgestorben

2250077

T a b e l l e XII

Reisbrand- und Pflanzenschädigung-Bewertung,
Anwendung durch Tränken der Wurzeln beim Transplantieren

<u>Verbindung</u>	<u>Konzentration der Verbindung in der Tränk- lösung in Prozent</u>	<u>Reis- brand- bewer- tung</u>	<u>Pflanzen- schädigung</u>
5-Chlor-s-	0,05	3 +	0
triazolo-(3,4-b)-	0,1	4 +	0,3
benzthiazol	0,2	4 +	0
3-Methyl-s-	0,05	3 -	0
triazolo-(3,4-b)-	0,1	4 -	0,3
benzthiazol	0,2	3 -	1,3
wässrige Lösung, enthaltend 1,0 % Äthanol und 0,05 % Polyoxyäthylen- sorbitan-monolaurat	--	1	0,6
Wasser	--	1	0

Jede der Verbindungen 5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol und 3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol wurden auf ihre Wirkung bei der Bekämpfung von Blattrost (*Puccinia recondita*) von Weizen durch Anwendung auf den Samen geprüft.

Bestimmte Mengen Weizensamen (Monon-Varietät) wurden mit flüssigen Zubereitungen der jeweiligen Verbindung beschichtet. Im einzelnen wurden zwei Formulierungen jeder Verbindung angewandt, ein 15-prozentiges benetzbares Pulver ("15W") und ein 25-prozentiges benetzbares Pulver ("25W"). Jedes Pulver wurde mit mehreren kleinen Anteilen Wasser vermischt, und es wurden jeweils etwa 3 Gewichtsprozent des Samens mit der jeweiligen Zubereitung behandelt. Aus jeder Stammzubereitung wurde somit eine Vielzahl von Behandlungszubereitungen hergestellt, die sich hinsichtlich der Menge der auf die mit der jeweiligen Zubereitung behandelten Samen aufgetragenen Verbindung (ausgedrückt als g Verbindung pro 100 kg Samen) unterschieden. Nach der Behandlung wurden die Samen eingepflanzt. Andere Samen, die nicht behandelt wurden, um zum Vergleich zu dienen, wurden gleichfalls eingepflanzt. Alle Pflanzungen wurden unter den üblichen landwirtschaftlichen Bedingungen gehalten, bis die Weizenschößlinge etwa 7 1/2 cm hoch waren. Dann wurden alle Pflanzen mit Sporen von Blattrost (*Puccinia recondita*) inokuliert und 48 Stunden in einem Feuchtraum bei 18 °C inkubiert. Dann wurden die Pflanzen noch 8 Tage unter normalen Wachstumsbedingungen gehalten und schließlich auf Pflanzenschädigungen und das Auftreten von Blattrost untersucht.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt: Blattrost wurde nach einer Skala von 1 bis 5 bewertet, wobei bedeuten: 1 = schwerer Befall durch die Krankheit und 5 = keine Krankheitssymptome. Die Pflanzenschädigung wurde nicht numerisch bewertet, aber, falls vorhanden, bezüglich ihrer Art angegeben.

T a b e l l e XIII

Bewertung des Blattrosts und der Pflanzenschädigung, Anwendung auf Samen

<u>Verbindung</u>	<u>Zubereitung</u>	<u>g Verbindung / kg Samen</u>			
		<u>100</u>	<u>200</u>	<u>400</u>	<u>600</u>
3-Methyl-s-triazolo- (3,4-b)benzthiazol	15W	2	3	4-	-
	25W	3-	4	5	5 sehr geringe Hemmung
5-Chlor-s-triazolo- (3,4-b)benzthiazol	15W	3	3	gehemmt 2	geringe Hemmung
	25W	2-	3	gehemmt keine Pflanzen	keine Pflanzen
Vergleichsversuch		1+			

61

2250077

2250077

B e i s p i e l e 187 - 188

Jede der Verbindungen 3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol und 3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol wurde auf ihre Wirkung bei der Bekämpfung von Blattflecken von Weizen (*Helminthosporium sativum*) geprüft. Die Anwendung der Verbindungen erfolgte nach der Samenbeschichtungstechnik. Die Prüfungen wurden genauso wie in den Beispielen 185 bis 186 beschrieben vorgenommen mit der Ausnahme, daß das Inokulieren mit *Helminthosporium sativum* durchgeführt wurde. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

T a b e l l e X I V

Bewertung der Blattflecken und der Pflanzenschädigung,
Anwendung durch Samenbeschichtung

<u>Verbindung</u>	<u>Zubereit-</u> <u>tung</u>	<u>g Verbindung / 100 kg Samen</u>			
		<u>100</u>	<u>200</u>	<u>400</u>	<u>600</u>
3-Methyl-s-triazolo-	15W	3+	3+	3+	-
(3,4-b)benzthiazol	25W	3	3	3+	3+
3-Chlor-s-triazolo-	15W	2-	3+	4+	-
(3,4-b)benzthiazol	25W	1	4-	2 Hemmung	4 Hemmung
Vergleichsversuch	--	1			

B e i s p i e l e 189 - 190

Jede der Verbindungen 5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol und 5-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol wurde auf ihre Wirkung bei der Bekämpfung von Reisbrand (*Piricularia oryzae*) bei ihrer Anwendung auf Kästen mit jungen Reispflanzen kurz vor dem Transplantieren geprüft. Jeweils 270 g gequollener Reissamen wurden auf Lehmerde in einem Kasten mit den Abmessungen 28 x 58,5 x 3 cm ausgesät, keimen und bis zu der Stufe von 4 bis 5 Blättern mit 15 bis 18 cm Blattlänge wachsen gelassen. Bei dieser Stufe wurde jeder Kasten mit den zu behandelnden Pflanzen 15 Minuten in eine Behandlungslösung, die die jeweilige Verbindung enthielt, eingetaucht. Die Verbindungen lagen in den Lösungen in verschiedenen Konzentrationen vor. Im Durchschnitt wurden von jedem Kasten etwa 1,2 Liter der Behandlungslösung aufgenommen. Die so behandelten Pflanzen sowie Vergleichspflanzen, die unbehandelt blieben, wurden noch am gleichen Tag in Reisfelder transplantiert. Etwa zwei Monate später wurden die Pflanzen bezüglich der Bekämpfung des Reisbrands, der Pflanzenhöhe und der Anzahl der Schößlinge pro Pflanze geprüft. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

2250077

	<u>ppm</u>	<u>Brandbe- kämpfung in %^{a)}</u>	<u>Pflanzen- höhe (cm)^{b)}</u>	<u>Zahl der Schöß- linge pro Pflanze^{b)}</u>
5-Chlor-s-tria- zolo(3,4-b)benz- thiazol	1000	0	64	15,6
	4000	22	66	14,2
5-Methyl-s-tria- zolo(3,4-b)benz- thiazol	1000	15	65	15,0
	4000	51	67	13,7
Vergleichsversuch	0	0 (24) ^{c)}	65	14,5

a) Der prozentuale Anteil von Reisbrand (*Piricularia oryzae*) auf Reisblättern wurde durch Ermittlung des Grads der Infektion und der Art der Verletzung von 100 Pflanzen pro Ansatz bestimmt.

b) Die durchschnittliche Pflanzenhöhe und die Zahl der Schößlinge pro Pflanze wurde durch Prüfung von 100 Pflanzen pro Ansatz bestimmt.

c) Infektion der Blätter von unbehandelten Pflanzen in Prozent.

B e i s p i e l e 190 - 191

5-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol wurde weiter auf seine Wirkung bei der Bekämpfung von Reisbrand (*Piricularia oryzae*) geprüft. Die Behandlung erfolgte nach zwei verschiedenen Methoden, einmal durch Eintauchen der Kästen mit Reissamen, wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben, und zum anderen die Anwendung in Form einer Bewässerung der Erde der Kästen mit Reissamen, wobei die Kästen die gleichen Abmessungen hatten wie in den vorhergehenden Beispielen. Jeder Kasten wurde mit 0,5 Liter Behandlungslösung begossen, wobei die Konzentration der Verbindung so eingestellt war, daß ganz bestimmte Mengen in kg/ha zur Anwendung kamen. Die Pflanzen wurden auf Reisfelder transplantiert. Die zwei Monate später gemachten Beobachtungen lieferten die folgenden Ergebnisse:

2250077

		Brandbe- kämpfung in % ^{a)}	Pflanzen- höhe (cm) ^{b)}	Zahl- der Schöß- linge pro Pflanze ^{b)}
	<u>kg/ha</u>			
	5	25	77	15,5
Tränken;	10	31	75	14,6
Transplantation	20	21	79	15,9
13-14 Stunden	40	68	79	16,2
danach	80	56	78	15,6
	<u>ppm</u>			
Wurzeltränkung	500	19	78	16,4
15 Minuten;	1000	43	77	13,6
Transplantation	2000	27	77	13,7
am gleichen Tag	4000	57	78	15,8
	8000	71	75	14,7
Vergleichsversuch	0	0	78	16,4
		(16) ^{c)}		

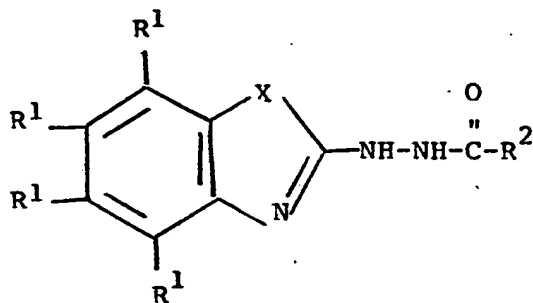
a) Der prozentuale Anteil von Reisbrand (*Piricularia oryzae*) auf Reisblättern wurde durch Ermittlung des Grads der Infektion und der Art der Verletzung von 100 Pflanzen pro Ansatz bestimmt.

b) Die durchschnittliche Pflanzenhöhe und die Zahl der Schößlinge pro Pflanze wurde durch Prüfung von 100 Pflanzen pro Ansatz bestimmt.

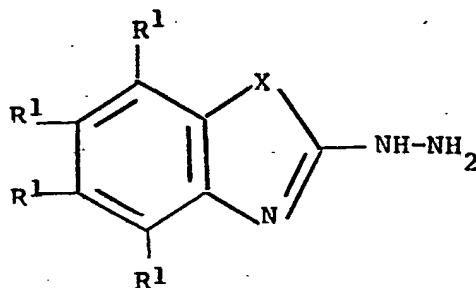
c) Infektion der Blätter von unbehandelten Pflanzen in Prozent.

2250077

Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden 2-(2-Acylhydrazino)-benzoxazol- und 2-(2-Acylhydrazino)benzthiazol-Verbindungen



werden ihrerseits nach üblichen Methoden für die Herstellung von Hydraziden hergestellt. Zweckmäßig werden die entsprechenden 2-Hydrazinoverbindungen



mit einem Acylhalogenid ($R^2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{Halogen}$),

Acylanhydrid ($R^2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O}$)₂,

einer Säure ($R^2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{OH}$) oder

einem Ester ($R^2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O-Alkyl}$)

umgesetzt. Die Reaktion wird in üblicher Weise durchgeführt. Die 2-Hydrazinobenzoxazol- und 2-Hydrazinobenzthiazol-Verbindungen lassen sich leicht nach bekannten Verfahren herstellen. Bei einem solchen Verfahren wird die entsprechende

2250077

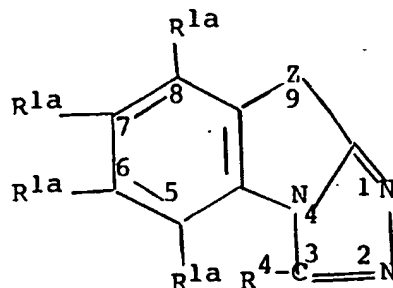
2-Aminoverbindung diazotiert und dann Chlor eingeführt, das dann durch Hydrazin ersetzt wird. Bei einem anderen Verfahren wird die Mercaptogruppe der entsprechenden 2-Mercaptoverbindung durch Hydrazin verdrängt: J. Chem. Soc., 1949, 355. Bei einem weiteren Verfahren, einer Austauschaminierung, wird die Aminogruppe der entsprechenden 2-Aminoverbindung durch eine Hydrazinogruppe ersetzt (J. Gen. Chem. U.S.S.R. (Engl. Übersetzung) Bd. 29, S. 2036 (1959)). Bei einer Verbesserung des letztgenannten Verfahrens wird die Reaktion durch Säure katalysiert, und die Reaktionsteilnehmer werden in Mengen angewandt, die einem Verhältnis von einem Mol der 2-Aminoverbindung zu 1 bis 5 Mol Hydrazin, vorzugsweise etwa 3 Mol Hydrazin entsprechen.

Im Fall des 3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)-benzthiazols, einer der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen, wurde festgestellt, daß sie unter den Bedingungen, wie sie normalerweise zur Zubereitung von Pflanzenschutzmitteln angewandt werden, leicht ein Hydrat bildet. Wird der Verbindung Wasser zugesetzt, dann bildet sich zunächst eine viskose Flüssigkeit aus. Durch Zugabe weiterer Mengen Wasser geht die viskose Flüssigkeit in eine Lösung über. Trocknen der viskosen Flüssigkeit führt zu einem Pulver, dessen Analysenwerte genau für das Monohydrat stimmen. Dieses Monohydrat kann als Wirkstoff von beliebigen Zubereitungen im Rahmen der Erfindung, unter anderem auch zur Samenbehandlung, verwendet werden. Andere im Rahmen der Erfindung zu verwendende Verbindungen können gleichfalls hydratisierte Formen bilden, die gleichfalls geeignet sind.

2250077

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel

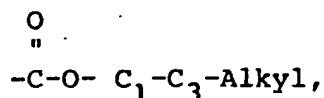


worin bedeuten

jeder der Reste R^{1a} , die untereinander gleich oder voneinander verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_3 -Alkylreste, C_1 - C_3 -Alkoxyreste oder C_1 - C_3 -Alkylthioester,

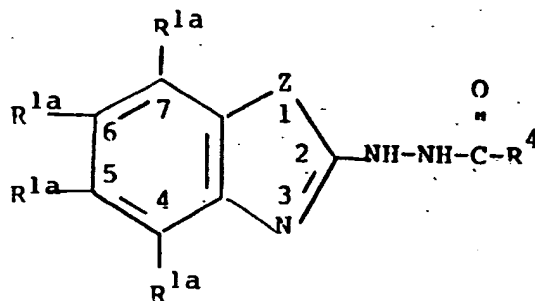
Z Sauerstoff oder Schwefel und

R^4 Wasserstoff, eine C_1 - C_{11} -Alkylgruppe, eine Cyclopropylgruppe, eine Trifluormethylgruppe oder eine Gruppe der Formel



mit der Maßgabe (1), daß wenigstens zwei Reste R^{1a} oder wenigstens ein Rest R^{1a} und R^4 Wasserstoff bedeuten und (2), daß, wenn sowohl R^4 als auch der Rest R^{1a} in der 5-Stellung andere Gruppen als Wasserstoff darstellen, diese Gruppen zusammen nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome enthalten,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein entsprechendes 2-(2-Acylhydrazino)benzoxazol oder -benzthiazol der Formel



bei 0 bis 250 °C mit Polyphosphorsäure umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, 5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, 5-Fluor-s-triazolo(3,4-b)-benzthiazol bzw. 5-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol herstellt.

3. 3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol.

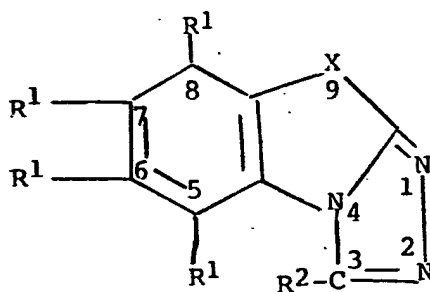
4. 5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol.

5. 5-Fluor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol.

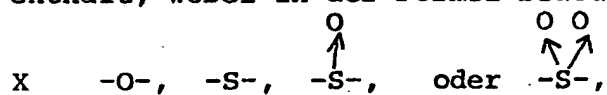
6. 5-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol.

7. Pflanzenschutzmittel aus einem oberflächenaktiven Dispergiermittel, einem inerten feinverteilten Feststoff und einem Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoff eine Verbindung der Formel

2250077

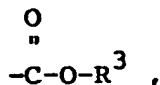


oder phylogisch annehmbare Säureadditionssalze davon enthält, wobei in der Formel bedeuten



die Reste R^1 , die untereinander gleich oder voneinander verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, eine C_1 - C_3 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_3 -Alkoxygruppe oder eine C_1 - C_3 -Alkylthiogruppe,

R^2 Wasserstoff, eine C_1 - C_{11} -Alkylgruppe, eine Cyclopropylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine C_1 - C_3 -Alkoxygruppe, eine Mercaptogruppe, eine C_1 - C_3 -Alkylthiogruppe, eine Allylthiogruppe, eine Propinylthiogruppe, eine Benzylthiogruppe, Halogen, eine Aminogruppe, eine C_1 - C_3 -Alkylaminogruppe, eine Di- $(C_1$ - C_3 -alkyl)aminogruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Thiocyanatgruppe, eine Acetamidogruppe, eine Trifluormethylgruppe, eine Gruppe der Formel



worin R^3 Natrium, Kalium, eine C_1 - C_3 -Alkylgruppe, eine

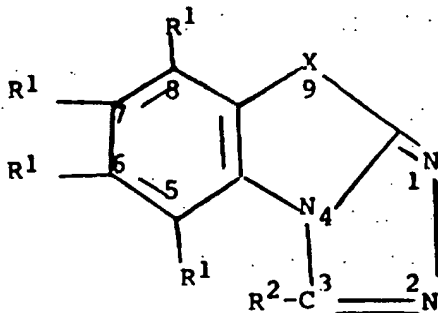
2250077

Halogenmethylgruppe oder eine Mono- oder Di-(C₁-C₃-alkyl)-aminogruppe ist,

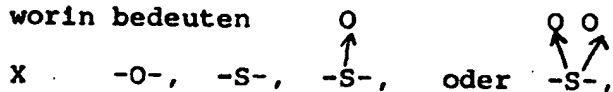
mit der Maßgabe (1), daß wenigstens zwei Reste R¹ oder wenigstens ein Rest R¹ und der Rest R² Wasserstoff bedeuten und (2), daß wenn sowohl R² als auch der Rest R¹ in 5-Stellung andere Gruppen als Wasserstoff bedeuten, diese Gruppen zusammen nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome enthalten.

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoff 3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, 3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol, 3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, 5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol oder 5-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol enthält.

9. Verwendung einer Verbindung der Formel

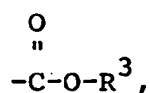


worin bedeuten



jeder der Reste R¹, die untereinander gleich oder voneinander verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, eine C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₃-Alkoxygruppe oder eine C₁-C₃-Alkylthiogruppe,

R^2 Wasserstoff, eine C_1-C_{11} -Alkylgruppe, eine Cyclopropylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine C_1-C_3 -Alkoxygruppe, eine Mercaptogruppe, eine C_1-C_3 -Alkylthiogruppe, eine Allylthiogruppe, eine Propinylthiogruppe, eine Benzylthiogruppe, Halogen, eine Aminogruppe, eine C_1-C_3 -Alkylaminogruppe, eine Di- $(C_1-C_3$ -alkyl)-aminogruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Thiocyanatgruppe, eine Acetamidogruppe, eine Trifluormethylgruppe, eine Gruppe der Formel



worin R^3 Natrium, Kalium, eine C_1-C_3 -Alkylgruppe, Halogenmethylgruppe oder eine Mono- oder Di- $(C_1-C_3$ -alkyl)amino-
gruppe ist,

mit der Maßgabe (1), daß wenigstens zwei Reste R^1 oder wenigstens ein Rest R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten und (2), daß wenn sowohl R^2 als auch der Rest R^1 in 5-Stellung andere Gruppen als Wasserstoff bedeuten, diese Gruppen zusammen nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome enthalten, oder eines phytologisch annehmbaren Säureadditionssalzes davon, zur Bekämpfung von für Pflanzen pathogenen Organismen durch Anwendung auf den Ort des Vorkommens dieser Organismen.

10. Ausführungsform nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Pflanzenschädling ein Fungus ist.

11. Ausführungsform nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Fungus der Reisbranderreger (*Piricularia oryzae*) ist.

74

12. Ausführungsform nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß 3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, 3-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzoxazol, 3-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol, 5-Chlor-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol oder 5-Methyl-s-triazolo(3,4-b)benzthiazol verwendet wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.